



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Danylo Alves da Silva

**Implementação de uma correção de dispersão empírica aos
métodos semiempíricos RM1 (*Recife Model 1*) e PM6
(*Parametric method 6*)**

**Implementation of an empirical dispersion correction to semi-
empirical methods RM1 (*Recife Model 1*) and PM6 (*Parametric
method 6*)**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Danylo Alves da Silva

**Implementação de uma correção de dispersão empírica aos
métodos semiempíricos RM1 (*Recife Model 1*) e PM6
(*Parametric method 6*)**

Dissertação de Mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre/Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire

**Implementation of an empirical dispersion correction to semi-
empirical methods RM1 (*Recife Model 1*) and PM6 (*Parametric
method 6*)**

*Master dissertation presented to the
Graduate Programm in Chemistry of
the Federal University of Sergipe to
obtain MSc in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S586i Silva, Danylo Alves da
Implementação de uma correção de dispersão empírica aos métodos semiempíricos RM1 (Recife Model 1) e PM6 (Parametric method 6) = Implementation of an empirical dispersion correction to semi-empirical methods RM1 (Recife Model 1) and PM6 (Parametric method 6) / Danilo Alves da Silva ; orientador Nivan Bezerra da Costa Júnior. – São Cristóvão, 2017.
121 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Química - Densidade. 2. Ciclodextrinas. I. Costa Júnior, Nivan Bezerra da, orient. II. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Danylo Alves da Silva apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Sergipe em 28/08/2017.

Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Junior
Departamento de Química - UFS

Prof.^a Dr.^a Fátima Gimenez
Departamento de Química – UFS

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física

RESUMO

No presente estudo foi realizada a implementação e parametrização das funções de correção de dispersão, denominadas DM1 e DM2, aos métodos semiempíricos quânticos RM1 e PM6, no programa Mopac2007. O estudo tem o como finalidade melhorar a descrição de interações fracas pelos métodos supracitados com a adição de uma correção de energia. A metodologia DM1 contém 7 parâmetros enquanto, o modelo DM2 apresenta 13 parâmetros para a função de correção. Diferente de trabalhos anteriores a correção foi usada para ajustar, não somente, a energia, mas também parâmetros geométricos. A parametrização foi executada usando um conjunto treinamento que usa 10 estruturas do banco de dados S22 e 24 estruturas do banco de dados S66. Os parâmetros obtidos através do conjunto treinamento foram aplicados ao conjunto teste, o qual é formado pelas 54 estruturas que não fizeram parte do conjunto treinamento. Os resultados mostram que RM1-DM1 e RM1-DM2 melhoraram a função resposta total quando comparado ao RM1, sendo o RM1-DM1 melhor em descrever as geometrias dos complexos e RM1-DM2 mais eficiente em reproduzir a energia de dispersão. Os métodos PM6-DM1 e PM6-DM2 para o conjunto teste apresentaram uma função resposta menor do que o PM7 e PM6 e suas extensões com correção das forças de dispersão. A melhor função resposta para PM6-DM1 e PM6-DM2 está relacionada a descrição das geometrias dos complexos, sendo a energia de dispersão um pouco maior do que a obtida pelo método PM6-DH2. Os métodos semiempíricos, aqui abordados, junto com a teoria do funcional da densidade, com o funcional mais popular B3LYP, foram usados para calcular a geometria de complexos ciclodextrina/convidado. Os resultados obtidos com os métodos semiempíricos mostraram que os métodos AM1, PM3, PM6-DM1 e PM6-DM2 apresentam os menores valores de RMSD e variabilidade para um conjunto de 43 ciclodextrinas. A metodologia DFT foi usada para calcular a geometria para um conjunto de 9 complexos ciclodextrinas/convidado, o resultado foi comparado aos métodos semiempíricos. O melhor resultado DFT foi obtido com a base 6-31G, esse é semelhante ao obtido pelo método RM1. Para esse conjunto os métodos AM1, PM6-DM1 e PM6-DM2 apresentaram os melhores resultados na descrição das geometrias.

Palavras-chave: Parametrização. Correção de dispersão. Métodos semiempíricos. Teoria do funcional da densidade. Ciclodextrinas/convidados.

ABSTRACT

In the present study, the implementation and parameterization of the dispersion correction functions, denominated DM1 and DM2, was carried out to the quantum semiempirical methods RM1 and PM6, in the program Mopac2007. The aim of this study is to improve the description of weak interactions by the methods above mentioned with the addition of na energy correction. The DM1 methodology contains 7 parameters while the DM2 model presents 13 parameters for the correction function. Unlike previous work, the correction was used to adjust not only the energy, but also the geometric parameters. The parameterization was performed using a training set composed by 10 structures from S22 database and 24 structures from S66 database. The results show that RM1-DM1 and RM1-DM2 improved the total response function when compared to RM1, the RM1-DM1 is better at describing the geometries of the complexes on the other hand, the RM1-DM2 is more efficient in reproducing the dispersion energy. The PM6-DM1 and PM6-DM2 methods, for the test set, had a smaller response function than PM7 and PM6 and their extensions with correction of dispersion forces. The best response function for PM6-DM1 and PM6-DM2 is related to the description of the geometries of the complexes, with the dispersion energy being slightly higher than that obtained by the PM6-DH2 method. The semiempirical methods discussed here, together with the theory of density functional, with the most popular B3LYP functional, were used to calculate the geometry of cyclodextrin/guest complexes. The results obtained, with semiempirical methods, showed that AM1, PM3, PM6-DM1 and PM6-DM2 presented the lowest values of RMSD and variability for a set of 43 cyclodextrins. The DFT methodology was used to calculate the geometry of a set of 9 cyclodextrins/guest complexes, the result was compared to semiempirical methods. The best DFT result was obtained with the 6-31G base, it is similar to obtained by the RM1 method. For this set, the methods AM1, PM6-DM1 and PM6-DM2 presented the best results in the description of the geometries.

Keywords: Parametrization. Dispersion correction. Semiempirical methods. Theory of density functional. Cyclodextrins/guest.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Métodos Semiempíricos.....	19
1.2	Histórico das Correções de Dispersão.....	22
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	Objetivo Geral.....	25
2.2	Objetivos Específicos.....	25
3	TEORIA E IMPLEMENTAÇÃO DA CORREÇÃO DE DISPERSÃO.....	25
4	DESENVOLVIMENTO DA CORREÇÃO DE DISPERSÃO.....	28
4.1	Banco de dados.....	28
4.2	Função Resposta.....	31
4.3	Parametrização.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1	Correções de Dispersão ao método RM1 (<i>Recife Model 1</i>).....	35
5.2	Correções de Dispersão ao método PM6 (<i>Parametric Method 6</i>).....	43
6	APLICAÇÃO DE MÉTODOS COMPUTACIONAIS EM CICLODEXTRINAS (CDs).....	50
6.1	Detalhes Computacionais.....	53
6.2	Resultados.....	53
7	CONCLUSÕES.....	59
8	PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	61
9	REFERÊNCIAS.....	62
10	APÊNDICE.....	69

“THE MORE POWERFUL THE METHOD, THE MORE CATASTROPHIC THE ERRORS.

(M. D. Kamen)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida, a qual ainda posso gozar e aprender com as dificuldades que aparecem durante todo o percurso;

Aos meus pais Rosivânia e José Francisco, às minhas avós Maria e Luiza, aos meus avôs Júlio e João, à minha irmã Yasmin, a todos os meus tios e tias, primos e primas com os respectivos “agregados” e “agregadas”;

Aos professores Nivan e Ricardo, pela orientação e coorientação, respectivamente;

Aos amigos que fiz no Pople: Nailton, Edna, Aloísio, Júlio, Danilo Rodrigues, Camilla, Hector, Marcus, Marcelo e Raphael. A Zé Diogo, que ajudou com a implementação das funções no Mopac 2007. Ao amigo Alexandre, pela amizade criada durante a graduação e a pós-graduação;

À professora Iara por aceitar o convite de participar das bancas de qualificação e defesa, como também, pelo empenho em todas as disciplinas que cursei, tendo ela como ministrante;

À professora Viviane, não somente por participar da banca de qualificação como também por todo o ensinamento repassado durante os quatro anos em que fui aluno de IC, além da amizade;

Ao professor Roberto Rivelino por aceitar o convite para a defesa e contribuir com o trabalho;

À Capes pelo apoio financeiro;

Ao programa de Pós-Graduação em Química.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HF – Hartree-Fock

DFT – Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*)

ZDO – Zero Differential Overlap

GPU – Unidade de Processamento Gráfico (do inglês, *Graphic Processing Unit*)

SQ – Semiempírico Quântico

MNDO – Modified Neglect of Diatomic Overlap

MP – Møller-Plesset

CNDO – Complete Neglect of Differential Overlap

INDO – Intermediate Neglect of Differential Overlap

NDDO – Neglect of Diatomic Differential Overlap

AM1 – Austin Model 1

PM3 – Parametric Method 3

PM6 – Parametric Method 6

RM1 – Recife Model 1

PM7 – Parametric Method 7

MP – Møller Plesset

CDs – Ciclodextrinas

F.R – Função Resposta

C.M – Centro de Massa

RMSD – (do inglês, *Root Mean Square Deviation*)

GSA – (do inglês, *Gravitational Search Algorithm*)

BFGS – (*Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno*)

CCSD – (do inglês, *Coupled Cluster Single Double*)

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1.1. Composição dos tipos de ligações, em termos de porcentagem, da soma dos complexos que formam os bancos de dados S22 e S66.....	29
Figura 4.1.2. Complexos que formam o conjunto treinamento. ^a Complexos ligados por ligação de Hidrogênio, ^b Complexos ligados por interações do tipo de dispersão. ^c Complexos ligados por interações do tipo mista.....	30
Figura 4.2.1. Ilustração da distância dos centros de massa e do diedro para o Complexo Indole_Benzene_stack.....	31
Figura 4.3.1. Fluxograma do procedimento de parametrização.....	34
Figura 5.1.1. Valores das funções resposta dos métodos semiempíricos PM6, RM1, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, RM1-DM1 e RM1-DM2 para o conjunto treinamento.....	36
Figura 5.1.2. A) Superposição do dímero <i>Uracil_{πππ}_dimer</i> obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo). B) Superposição do complexo <i>Indole_benzene_stack</i> obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo).....	37
Figura 5.1.3. Valores das funções resposta dos métodos semiempíricos PM6, RM1, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, RM1-DM1 e RM1-DM2 para o conjunto teste.....	38
Figura 5.1.4. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, RM1, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, RM1-DM1 e RM1-DM2 para os complexos que interagem por ligação de Hidrogênio, e formam o conjunto teste.....	39
Figura 5.1.5. A) Superposição do complexo <i>MeOH_peptide_dimer</i> obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo). B) Superposição do complexo <i>Peptide_dimer</i> obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo).....	40
Figura 5.1.6. A) Superposição do complexo <i>Benzene_uracil_{πππ}_dimer</i> obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo). B) Superposição do complexo	

<i>Peptide_pentane_dimer</i> obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo).....	41
Figura 5.1.7. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, RM1, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, RM1-DM1 e RM1-DM2 para os complexos que interagem por ligações mistas, e formam o conjunto teste.....	42
Figura 5.2.1. Valores das funções resposta dos métodos semiempíricos PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, PM6-DM1 e PM6-DM2 para o conjunto treinamento.....	44
Figura 5.2.2. Superposição do complexo <i>Indole_benzene_stack</i> obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos PM6(vermelho), PM6-DM1 (laranja) e PM6-DM2 (amarelo).....	45
Figura 5.2.3. Valores das funções resposta dos métodos semiempíricos PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, PM6-DM1 e PM6-DM2 para o conjunto teste.....	46
Figura 5.2.4. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, PM6-DM1 e PM6-DM2 para os complexos que interagem por ligação de Hidrogênio, e formam o conjunto teste.....	47
Figura 5.2.5. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, PM6-DM1 e PM6-DM2 para os complexos ligados por interações do tipo de dispersão, e formam o conjunto teste.....	48
Figura 5.2.6. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, PM6-DM1 e PM6-DM2 para os complexos ligados por interações do tipo mista, e formam o conjunto teste.....	49
Figura 5.2.7. RMSD, dos grupos de interações que formam o conjunto teste, obtidos pelos métodos semiempíricos PM6, PM6-D3, PM6-D3H4, PM6-DH2, PM6-DM1, PM6-DM2 e PM7.....	50
Figura 6.1. Estrutura de um complexo de inclusão α -Ciclodextrina/convidado, ACDPRO.....	51

Figura 6.2.1. Valores de RMSD (Å) associados a superposição: A) complexo ACDMFM experimental (azul) e (verde) calculado pelo PM6-DM1, B) complexo BUDKEQ experimental (azul) e calculada pelo AM1, C) complexo BUDKEQ experimental (azul) e (cinza) calculada pelo PM6-D3H4, D) complexo BUDKEQ experimental (azul) e calculada pelo PM6-DH2.....54

Figura 6.2.2. Distribuição dos valores de RMSD para os 14 complexos de inclusão α -CD/convidado utilizando os métodos AM1, PM3, RM1, PM6, PM7, PM6-D3, PM6-D3H4, PM6-DH2, PM6-DM1, PM6-DM2.....56

Figura 6.2.3. Distribuição dos valores de RMSD para os 14 complexos de inclusão β -CD/convidado utilizando os métodos AM1, PM3, RM1, PM6, PM7, PM6-D3, PM6-D3H4, PM6-DH2, PM6-DM1, PM6-DM2.....57

Figura 6.2.4. Distribuição dos valores de RMSD para 9 complexos de inclusão CD/convidado utilizando a metodologia DFT, com funcional B3LYP, e as bases STO-3G, STO-3G-D3, 3-21G, 3-21G-D3, 6-31G e 6-31G-D3.....58

Figura 6.2.5. Distribuição dos valores de RMSD para 9 complexos de inclusão CD/convidado utilizando os métodos AM1, PM3, RM1, PM6, PM7, PM6-D3, PM6-D3H4, PM6-DH2, PM6-DM1, PM6-DM2.....59

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1.1. Conjunto de parâmetros ajustados aos métodos corrigidos RM1-DM1 e RM1-DM2.....	35
Tabela 5.1.2. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, RM1, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, RM1-DM1 e RM1-DM2 para os complexos ligados por interações do tipo de dispersão, e formam o conjunto teste.....	40
Tabela 5.2.1. Conjunto de parâmetros ajustados aos métodos corrigidos PM6-DM1 e PM6-DM2.....	43
Tabela 10.1. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6.....	69
Tabela 10.2. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método RM1.....	71
Tabela 10.3. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6-DH2.....	73
Tabela 10.4. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6-D3.....	75
Tabela 10.5. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6-D3H4.....	77
Tabela 10.6. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM7.....	79
Tabela 10.7. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método RM1-DM1.....	81
Tabela 10.8. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método RM1-DM2.....	83
Tabela 10.9. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6-DM1.....	85
Tabela 10.10. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6-DM2.....	87
Tabela 10.11. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6.....	89
Tabela 10.12. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método RM1.....	92

Tabela 10.13. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6-DH2.....	95
Tabela 10.14. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6-D3.....	98
Tabela 10.15. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6-D3H4.....	101
Tabela 10.16. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM7.....	104
Tabela 10.17. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método RM1-DM1.....	107
Tabela 10.18. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método RM1-DM2.....	110
Tabela 10.19. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6-DM1.....	113
Tabela 10.20. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6-DM2.....	116
Tabela 10.21. Valores de RMSD obtidos pelos métodos semiempíricos para os complexos α CDs/convidado.....	119
Tabela 10.22. Valores de RMSD obtidos pelos métodos semiempíricos para os complexos β CDs/convidado.....	120
Tabela 10.23. Valores de RMSD obtidos pela teoria do funcional da densidade, com o funcional B3LYP para os 9 complexos de inclusão CDs/convidado.....	121

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico dos últimos anos se sustenta, principalmente, em dois pilares: computadores e comunicação. Nos dias atuais, toda a sociedade tem enorme dependência de ambos. Na química, não é diferente. O aumento da capacidade de processamento dos computadores, em conjunto com o desenvolvimento de pacotes computacionais de fácil manuseio e a disseminação destes na internet, seja por meio de livre acesso ou não, alavancou o crescimento da química computacional, tornando-a não somente um dos domínios interdisciplinares mais promissores para o século XXI como também uma ferramenta cada vez mais indispensável para os químicos. Assim como no século XX cientistas não podiam se limitar somente ao uso das teorias da mecânica clássica, o químico do presente século não pode ignorar as contribuições da química teórica e computacional que vêm evoluindo cada vez mais com o passar dos anos [1].

Uma boa parte do alicerce que fundamenta teoricamente os métodos químicos quânticos está amparado na mecânica quântica. Existem três tipos de abordagem destes: a primeira são os métodos *ab initio*, que não utilizam dados experimentais, exceto as constantes físicas fundamentais, permitindo um caminho convergente para a solução exata da equação de Schrodinger [2]. Entretanto, essa metodologia possui uma grande limitação computacional quando queremos tratar sistemas moleculares que consistem de vários átomos, pois o custo computacional se torna elevado, devido a grande quantidade de integrais que precisam ser resolvidas numericamente. Sendo assim, o método está restrito a moléculas com, no máximo, dezenas de átomos. Uma alternativa aos métodos *ab initio* é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), que tem se tornado cada vez mais popular, devido ao custo-benefício quando comparado aos *ab initio*, que permite calcular razoavelmente sistemas com até centenas de átomos com uma boa precisão [3].

A última abordagem está relacionada aos métodos semiempíricos [4]. Esses são os mais simples quando comparados aos métodos citados anteriormente, em razão de possuírem aproximações das integrais, o que limita a precisão, mas os tornam mais eficientes computacionalmente. Dessa forma,

sistemas moleculares com até milhares de átomos podem ser modelados de maneira realística.

Uma dessas aproximações, por exemplo, é a aproximação ZDO (do inglês, *Zero Differential Overlap*), que zera um número grande de integrais de repulsão de elétrons, considerando que a sobreposição de funções de bases diferentes é nula. Como consequência, todas as integrais de mais de dois centros são zeradas, tornando, assim, a matriz *overlap* em uma matriz-identidade, fazendo com que a equação generalizada de autovalores de Hartree-Fock-Roothaan seja, agora, reduzida à equação de autovalor-autovetor, que passa a ser resolvida através da diagonalização da matriz Fock [5]. Desse modo, os métodos semiempíricos podem ser utilizados para cálculos de sistemas moleculares com uma grande quantidade de átomos, além de fornecerem parâmetros eletrônicos, como os métodos *ab initio* e diferentemente da mecânica clássica. No entanto, a qualidade dos métodos semiempíricos está diretamente associada às aproximações teóricas que lhe deram origem e da amplitude e qualidade da informação usada em sua parametrização [6,7].

O impacto desta área, a química teórica e computacional, já pode ser visto em quase todos os ramos das pesquisas em química, tais como: determinação de propriedades estruturais [6], cálculo de propriedades termodinâmicas [8,9], dinâmica molecular induzidas por pulsos de laser ultrarrápido [10]. Mas, apesar de todo o progresso alcançado com o grande avanço tecnológico das últimas décadas, simulações moleculares clássicas e quânticas de problemas de grande interesse em química, física e biologia ainda é limitada pela capacidade computacional disponível. Entre esses problemas, podemos citar, por exemplo, o estudo das energias de interação eletrônica de ligantes dopaminérgicos e resveratrol ao sítio ativo SULT1A3. Tal estudo é realizado utilizando metodologias de cálculo de alto custo computacional quando comparado à metodologia semiempírica [11]. Dessa forma, a abordagem semiempírica integrada às novas arquiteturas computacionais GPU (do inglês, *Graphics Processing Unit*) [12,13] e ao desenvolvimento das técnicas de escalonamento linear [14-16], nos permitirá realizar um estudo mais aprofundado de sistemas moleculares maiores e de fenômenos temporais de maior duração [17-20].

Outro fator que, também, não contribui para o estudo dos sistemas citados anteriormente, encontra-se no fato de que a descrição de interações do tipo

ligação de Hidrogênio e dispersão de London são difíceis de serem tratadas pela grande maioria dos métodos utilizados em química computacional [21-25]. Entre esses métodos, a abordagem semiempírica possui dificuldade em tratar tais interações. Apesar disso, podemos conjecturar que os métodos semiempíricos quânticos podem tratar sistemas, em que a descrição das forças de dispersão sejam fundamentais, dado que podemos minimizar os erros inerentes ao método, incorporando funções de correção empírica de dispersão e de ligações de Hidrogênio aos métodos SQ [26-31].

Ao longo deste capítulo, abordaremos um breve histórico sobre os métodos semiempíricos baseados no método MNDO (do inglês, *Modified Neglect of Diatomic Overlap*) e da evolução das funções de correção de dispersão empírica ao longo dos últimos anos.

1.1 Métodos Semiempíricos

Os métodos semiempíricos quânticos, mais populares, foram construídos com base no formalismo de Hartree-Fock-Roothaan [32] e tem como finalidade tratar problemas químicos que demandam um elevado tempo de cálculo, se tratados com métodos *ab initio*: Hartree-Fock (HF), pós HF e DFT. Assim, os métodos SQ têm o menor custo computacional quando comparado às demais metodologias de cálculos químicos quânticos.

A princípio, ao longo da década de 30 do século passado, os métodos SQ foram elaborados para tratar sistemas aromáticos, os quais levavam em consideração apenas os elétrons π para o cálculo das propriedades moleculares [33-35]. Até a década de 60 somente sistemas moleculares planos que contém elétrons π eram tratados pelo método Hückel. A partir dessa década, Pople *et al.* com o intuito de tratar outros sistemas moleculares e proporcionar uma nova metodologia de cálculos, a fim de baratear enormemente o custo computacional quando comparado aos métodos *ab initio*, propuseram, no mesmo trabalho, a generalização dos elétrons de valência, que introduzia uma hierarquia de aproximações integrais, culminando, assim, nas seguintes aproximações: CNDO, *Complete Neglect of Differential Overlap*; INDO, *Intermediate Neglect of Differential Overlap* e NDDO – *Neglect of Diatomic Differential Overlap* [5,36,37]. Entre as aproximações citadas acima, a NDDO, é a que possui um maior número

de integrais a serem calculadas sendo essa, a aproximação que constitui o método MNDO e suas extensões, que formam os métodos semiempíricos atuais.

O método MNDO foi introduzido por Thiel e Dewar [38-40]. Nessa metodologia, as integrais de dois elétrons de dois centros passam, agora, a ser calculadas por integrais aproximadas derivadas de interações multipolares, além de existir uma melhora no termo de repulsão núcleo-núcleo [40]. Podemos afirmar que os métodos SQ para o cálculo de propriedades geométricas e termodinâmicas se dividem em antes e depois do método MNDO, já que este apresentou uma exatidão bem superior aos antecessores dele. Com o uso intenso dessa metodologia, várias falhas ficaram evidentes, e algumas eram consequências da tendência do método em superestimar a repulsão entre os átomos.

A fim de reparar tal situação, Dewar e colaboradores adicionaram funções gaussianas esféricas nas integrais de repulsão caroço-caroço e uma nova parametrização foi realizada usando um conjunto de dados experimentais mais amplo, dando origem ao método AM1 (do inglês *Austin Model 1*) [41]. Este apresentou uma ligeira melhora na descrição das ligações de hidrogênio e teve maior êxito em resolver outros problemas do antecessor. Apesar disso, o método AM1 costuma assinalar grande instabilidade para compostos com grupo nitro e continua a descrever interações fracas de maneira insatisfatória para aplicação em sistemas biológicos de interesse.

No AM1, alguns parâmetros foram otimizados para reproduzir dados experimentais, enquanto outros têm os valores atribuídos a dados experimentais. Um dos autores do AM1, J. P. Stewart, desenvolveu uma filosofia diferente, mais matemática, e entendeu que muitos dos problemas do AM1 têm origem na parametrização. Diante do exposto, Stewart desenvolveu o método PM3 (do inglês *Parametric Method 3*) [42], aprimorando a técnica de parametrização e procurando obter o conjunto de parâmetros o mais próximo possível do mínimo global do espaço de parâmetros. Com isso, todo o conjunto de parâmetros foi otimizado para descrever os dados experimentais. Em contrapartida, no AM1, alguns dos parâmetros são gerados prontamente de dados experimentais, enquanto outros são obtidos através da sensibilidade química do criador do método [41]. O AM1 e o PM3 são basicamente idênticos,

exceto, quanto ao conjunto de parâmetros e uma pequena diminuição no número de funções gaussianas para descrever as interações caroço-caroço no PM3.

Cada novo método semiempírico quântico, quando publicado, mostra um melhor desempenho que o antecessor. Em geral, cada nova abordagem procura dar ênfase à melhora no desempenho das propriedades-padrões, como calor de formação e parâmetros geométricos das moléculas usadas na elaboração do novo método. Quando comparamos o PM3 ao AM1, é visto que o novo método proposto mostra resultados bem superiores ao seu antecessor ao considerarmos as moléculas que possuem átomos hipervalentes na sua estrutura [42]. Isso acontece devido ao fato de serem utilizados compostos de tal natureza no conjunto-treinamento do PM3 e eles serem ignorados tanto na parametrização do AM1 quanto ao MNDO. Logo, é esperado que tais métodos apresentem dificuldades em descrever adequadamente moléculas hipervalentes ou não as descrevam.

As aproximações, até aqui tratadas, não são empregadas para o cálculo de compostos que têm na estrutura elementos de transição interna, que são os metais do bloco d, uma vez que tais compostos não usam somente na estrutura um conjunto de base mínima *sp* para descrever os átomos. Em vista disso, foi proposto um método que inclui os orbitais *d* no conjunto de base mínima. No entanto, toda a espinha dorsal das aproximações que antecederam essa nova abordagem foi mantida, inclusive a parametrização dos átomos com número atômico inferior a 10. Essa nova abordagem semiempírica foi denominada de MNDO/d [43,44].

Apesar de toda evolução obtida até o presente momento com os métodos SQ descritos anteriormente, um novo método MNDO começou a ser elaborado por Simas e colaboradores. No RM1 (do inglês *Recife Model 1*) [45], os autores mostraram de forma clara que a parametrização é um dos fatores fundamentais para o sucesso de um método SQ. De fato, o RM1 é uma nova parametrização do AM1, com um número muito maior de estruturas, e para o conjunto de elementos que foi parametrizado obteve resultado superiores aos antecessores. Apesar disso, a principal desvantagem deste método é que apresenta parâmetros apenas para 10 átomos da tabela periódica, mesmo sendo os elementos mais abundantes dos sistemas biológicos, fazendo com que o RM1 seja utilizado para descrever principalmente sistemas de tal natureza.

No ano seguinte, o PM6 (do inglês *Parametric Method 6*) [46] foi lançado, trazendo consigo duas inovações: a primeira foi a substituição das integrais de repulsão caroço-caroço MNDO por uma simples função que usa parâmetros diatômicos de Voityuk e Röscher [47] ao invés de parâmetros monoatômicos, obtendo, desta forma, como resultado um aumento na exatidão do método. A segunda atualização foi a utilização da aproximação do orbital *d* de Thiel, possibilitando a parametrização para quase toda a tabela periódica. Em seguida, o PM6 foi usado para calcular propriedades de vários sólidos cristalinos orgânicos e inorgânicos [48], sendo assim, a geometria de grande parte das estruturas foi bem-descrita, mas foi encontrado um número pequeno de sólidos com estruturas com erros de grande magnitude. Esses erros foram investigados, e a solução para tal problema foi obtida através de uma nova parametrização, dando origem ao método PM7 (do inglês *Parametric Method 7*) [49], que acrescenta na estrutura correções para interações fracas, tipo forças de London, e ligações de Hidrogênio [30,50], que são fundamentais para descrever sólidos e estruturas grandes, como macromoléculas biológicas.

Ainda assim, os métodos semiempíricos quânticos supracitados não descrevem adequadamente as forças fracas, como interações de London e ligações de Hidrogênio. Essas interações são de suma importância para a descrição de sistemas biológicos e na orientação de moléculas em superfícies. Daí, torna-se necessário que tais métodos tenham uma maior exatidão e sejam parametrizados para um número maior de elementos. Já que, com o atual desenvolvimento das técnicas de escalonamento linear, os métodos SQ estão cada vez mais cotados para serem aplicados a sistemas biológicos.

1.2 Histórico das Correções de Dispersão

A exata descrição das interações de dispersão requer métodos *ab initio*, que consideram grande parte da correlação eletrônica [51]. No entanto, esses cálculos demandam um elevado custo computacional, e o uso deles fica restrito a sistemas moleculares pequenos, em torno de dezenas de átomos. Ao longo das últimas décadas, cientistas têm feito um enorme esforço para que os métodos, sejam eles DFT ou SQ, descrevam estes tipos de interações com uma maior exatidão, como pode ser visto no artigo de revisão de Christesen *et al* e Grimme *et al* [38,24].

Uma das primeiras soluções encontradas por Grimme com a finalidade de melhorar a exatidão dos métodos DFT foi adicionar um potencial empírico à energia logo após o cálculo da energia total convergida, o que implicou em um aumento da exatidão do método com um custo computacional desprezível. Tal correção foi denominada D [52]. Apesar da melhora significativa em descrever as interações de dispersão, dois anos mais tarde, Grimme publicou a correção D2 [53], para suceder a primeira abordagem. Em vista ao sucesso das correções anteriores, para descrever diversas interações de interesse biológico, Hillier *et al* aplicaram a correção aos métodos semiempíricos quânticos AM1 e PM3, apesar dos estudos mostrarem uma melhora significativa na descrição da energia de interação de sistemas biológicos e complexos que envolvem ligações de Hidrogênio com Enxofre. Um fator negativo está no fato de que esses estudos alteram parâmetros dos métodos, dessequilibrando assim, o conjunto de parâmetros [26,27].

Dois anos mais tarde, Hobza e colaboradores observaram que o método semiempírico quântico PM6, a mais nova abordagem semiempírica daquela época, fornecia geometrias excelentes para vários tipos de complexos que eram ligados por interações de dispersão e ligação de Hidrogênio. Contudo, as energias de interação tanto dos complexos, que eram essencialmente ligados por interações do tipo de dispersão, quanto dos dímeros, que tinham ligações de hidrogênio como meio de manter as estruturas desses complexos, tinham as energias subestimadas. Para corrigir esse problema, eles desenvolveram, pela primeira vez, uma correção para a ligação de hidrogênio, que, utilizada em conjunto com a correção de dispersão já existente para o método DFT, foi chamada de DH [28]. Essa nova metodologia foi utilizada para corrigir as energias obtidas pelo método PM6.

Apesar do sucesso da primeira geração das correções de ligação de Hidrogênio, uma segunda geração, chamada DH2 [29], foi desenvolvida para solucionar as falhas encontradas na primeira versão. Todos os problemas, referentes à metodologia DH foram solucionados com a nova metodologia. O primeiro deles era responsável pela contagem dupla da energia de dispersão. Este foi resolvido, escalando todo o termo de dispersão. Outra falha está relacionada à descontinuidade do potencial na correção da ligação de Hidrogênio. Neste caso, tais intervalos foram fixados e parâmetros geométricos

adicionais para a correção das ligações de Hidrogênio foram somados para evitar não somente falsas contribuições de átomos, que não faziam parte de tais ligações, como também com intuito de melhorar a geometria da ligação de Hidrogênio. Diferentemente da antecessora, a nova metodologia foi parametrizada para outros métodos semiempíricos. No entanto, o melhor resultado foi obtido para o método PM6.

A terceira geração de correção, introduzida por Korth [30], manteve a correção de dispersão já existente. Mas trata dois problemas relacionados ao cálculo das ligações de Hidrogênio da correção que a antecedeu. O primeiro está associado ao uso de cargas atômicas parciais. A derivada da carga em relação às coordenadas possui um valor computacional elevado, sendo que este está diretamente na expressão para o gradiente da correção. A solução de tal problema considera a derivada das cargas como sendo zero. Porém, essa aproximação não pode ser usada em otimizações precisas, ou seja, a geometria deve ser otimizada e, depois, usada a correção para calcular a energia, ou na realização dinâmica molecular. A segunda questão abordada é a definição fixa dos átomos doador e receptor de Hidrogênio. No formalismo DH2, uma transferência de prótons ao longo de uma ligação de Hidrogênio exibe uma curva de energia potencial descontínua. Na correção DH+, os dois potenciais, tanto para o reagente quanto para o produto, são alternados suavemente, para, assim, resolver esta falha.

A mais recente metodologia aplicada aos métodos SQ nasceu dois anos mais tarde que a antecessora, DH+, e foi desenvolvida por Hobza e colaboradores [31]. Ao contrário dos métodos propostos anteriormente, a nova correção, chamada D3H4, não possui apenas uma superfície de energia potencial suave, mas, também, as derivadas primeira e segunda. Outro aspecto fundamental está relacionado ao potencial de correção que, agora, passa a ser estritamente local e não precisa ser avaliado para ligações de Hidrogênio mais longas potencialmente. Isso faz com que o custo computacional cresça linearmente com o tamanho do sistema calculado. A correção D3H4 inclui no arcabouço dele a mais nova função de dispersão usada aos métodos DFT [54]. A função D3 foi utilizada, pois usa um grande conjunto de parâmetros atômicos consistentemente construídos para todos os elementos até Plutônio, fazendo

com que a nova correção seja um importante complemento ao PM6 para tratar 70 elementos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Aumentar a exatidão dos métodos semiempíricos quântico RM1 e PM6, implementando uma função de correção de força de dispersão.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar algumas modificações nas funções de correção D e D3, a fim de integrar mais facilmente aos métodos semiempíricos RM1 e PM6;
- Escolher as estruturas para o conjunto treinamento e teste a partir dos bancos de dados S22 e S66;
- Determinar a função resposta com respeito ao afastamento dos parâmetros estruturais e energéticos dos complexos estudados;
- Comparar os resultados obtidos entre os nossos métodos corrigidos entre eles mesmos e com os métodos semiempíricos da literatura;
- Determinar os parâmetros da função de correção de dispersão;
- Aplicar os melhores resultados em um conjunto de ciclo dextrinas e comparar os resultados geométricos com os demais métodos semiempíricos existente no MOPAC2016. E também, com cálculos de estrutura DFT com o funcional B3LYP com e sem correções de dispersão.

3 TEORIA E IMPLEMENTAÇÃO DA CORREÇÃO DE DISPERSÃO

A energia semiempírica total é dada pela seguinte equação:

$$E_{MS-DM} = E_{MS} + E_{disp} \quad \text{Eq.(3.1)}$$

onde E_{MS} corresponde à energia para cada um dos métodos semiempíricos que serão reportados. Em nosso estudo, essa parcela será E_{PM6} ou E_{RM1} , ou seja, as energias referentes aos métodos PM6 e RM1, respectivamente, obtendo, assim, a energia corrigida para cada uma das metodologias. Já E_{disp} , refere-se à energia

de correção de dispersão entre a interação dos dímeros, sendo calculado a partir da equação abaixo.

$$E_{disp} = - \sum_{ij} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{damp}(R_{ij}) \quad \text{Eq.(3.2)}$$

Na equação acima, os números inteiros representados por 6, 8, 10... correspondem à ordem de expansão: quanto maior a distância, R , entre os dímeros e o coeficiente de expansão menor será a contribuição, C_n^{ij} é denominado coeficiente de dispersão para o par de átomos ij , o qual o somatório é realizado sobre todos os pares atômicos dos sistemas, R_{ij} , representa a distância entre este par atômico, s_n , um fator de escala global, que será um dos parâmetros a ser calculado. O fator de escala em conjunto com o coeficiente de dispersão é parte importante da correção, pois eles controlam a força das interações [55]. Com o intuito de atenuar a interação de dispersão de curto e longo alcance, é usada uma função de amortecimento, $f_{damp}(R_{ij})$, representada pela expressão abaixo.

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d[R_{ij}/(s_{R,n}R_0)-1]}} \quad \text{Eq.(3.3)}$$

A função de amortecimento utilizada em nosso estudo é a mesma que foi usada por Foster e Sohlberg [56]. Esta é idêntica à empregada na correção D2 desenvolvida por Grimme, onde R_0 é a soma dos raios de van der Waals, d é o coeficiente de amortecimento e tem por objetivo controlar a profundidade do poço potencial, que será mais um dos parâmetros a ser otimizado. No entanto, a diferença das funções está em um fator de escala para a soma dos raios de van der Waals, que é representado por $s_{R,n}$. Esse parâmetro tem por finalidade dimensionar a distância de equilíbrio de van der Waals, permitindo que as interações de curto a médio alcance sejam ajustadas ao mesmo tempo em que se deixa o comportamento R_{ij} inalterado para as interações de longo alcance.

Os coeficientes de dispersão, C_n^{ij} , apresentados na eq. (3.2) podem ser obtidos a partir de várias leis de combinação [24]. No entanto, no presente trabalho, foi decidido utilizar a lei de combinação abordada por Grimme na primeira metodologia de correção de dispersão dele, denominada DFT-D1 [52], como apresentado na eq. (3.4). Apesar desta não ser mais utilizada, decidimos

usá-la, devido aos coeficientes de dispersão monoatômicos serem parametrizados e não calculados como nas correções de dispersão para os métodos DFT [52, 53, 56].

$$C_n^{ij} = 2 \frac{C_n^i C_n^j}{C_n^i + C_n^j} \quad \text{Eq.(3.4)}$$

No trabalho aqui proposto, utilizamos inicialmente duas funções de dispersão para serem implementadas aos métodos semiempíricos quânticos RM1 e PM6. A primeira função é escrita de acordo com a eq. (3.5), onde são utilizados o coeficiente de expansão C_6 , o fator de escala S_6 e a função de amortecimento que é a mesma apresentada na eq. (3.3). Os métodos serão chamados RM1-DM1 e PM6-DM1, onde DM1 representa a metodologia de correção de dispersão.

$$E_{disp} = - \sum_{ij} \sum_{n=6} s_n \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad \text{Eq.(3.5)}$$

Desse modo, para a correção de dispersão DM1, temos 7 parâmetros. São eles: o coeficiente de amortecimento (d), o fator de escala referente à soma dos raios de van der Waals $S_{r,6}$, fator de escala S_6 e quatro coeficientes de dispersão C_6 , que representam os átomos de Hidrogênio (H), Carbono (C), Nitrogênio (N) e Oxigênio (O).

A segunda correção de dispersão, denominada DM2, é expressa pela eq. (3.6). A diferença entre as duas metodologias, DM1 e DM2, pode ser notada na expressão que apresenta a introdução do coeficiente de expansão C_8 , o fator de escala S_8 e o fator de escala para a soma dos raios de van der Waals $S_{r,8}$. A expansão de ordem 8 foi usada para dar uma maior flexibilidade à correção de dispersão. Como consequência, houve uma duplicação na quantidade de parâmetros quando comparamos o arcabouço da correção DM1 à DM2.

$$E_{disp} = - \sum_{ij} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{damp}(R_{ij}) \quad \text{Eq.(3.6)}$$

Após definida as funções a serem empregadas na correção dos métodos semiempíricos, o próximo passo do nosso estudo consistiu na implementação delas aos métodos RM1 e PM6 no pacote computacional Mopac 2007 [57], o qual o nosso grupo de pesquisa tem acesso ao código-fonte. A versão mais recente do programa Mopac está disponibilizada ao público na internet para

download, sendo necessário somente solicitar ao autor a chave de acesso para a versão, que terá validade até o lançamento de uma versão que seja mais nova do que a atual.

4 DESENVOLVIMENTO DA CORREÇÃO DE DISPERSÃO

Depois da definição das funções de correção de dispersão e implementação delas aos métodos semiempíricos no pacote computacional Mopac 2007, partimos para o processo de desenvolvimento do modelo. Esta fase do trabalho engloba três etapas que são de fundamental importância para o andamento e possível sucesso do nosso estudo. A seguir, neste tópico, abordaremos cada uma das etapas que compreendem a definição do banco de dados usados, da função resposta e o processo de parametrização.

4.1 Banco de dados

Uma vez definidos os parâmetros para os átomos de H, C, N e O, precisamos usar bancos de dados que tenham estruturas constituídas dos respectivos elementos. Por esse motivo, decidimos utilizar as referências S22 e S66 [58,59]. O primeiro conjunto é formado por 22 complexos, sendo que este banco de dados contém sete complexos que são ligados por ligações de hidrogênio, oito controlados por interações de dispersão e sete obtidos por interações mistas [58]. Já o banco de dados S66 possui 23 dímeros unidos por ligação de Hidrogênio, 27 complexos emparelhados por ligações de dispersão e 16 por interações mistas, somando, assim, 66 complexos. Como é possível notar, esses conjuntos abrangem uma variedade de complexos unidos por ligações de Hidrogênio, interações de dispersão e mistas.

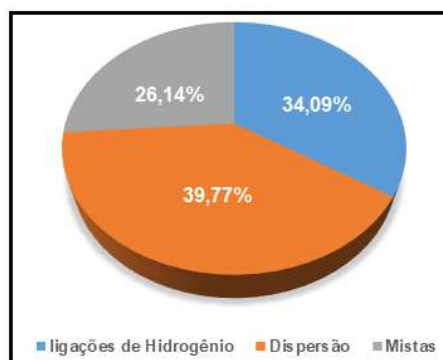


Figura 4.1.1. Composição dos tipos de ligações, em termos de porcentagem, da soma dos complexos que formam os bancos de dados S22 e S66.

A Figura. 4.1.1 apresenta, em termos de porcentagem, a composição do conjunto formado pela união dos dois bancos de dados que foram escolhidos. O gráfico, representado por esta figura, mostra que o conjunto constituído pelas ligações mistas representa 26,14% do total. Por outro lado, os complexos pertencentes ao conjunto de dispersão representa 39,77%. Os 34,09% restantes representam os dímeros unidos através da ligação de Hidrogênio. De um modo geral, o nosso conjunto mostra uma boa representatividade dos tipos de ligações que formam todo o conjunto. Após a escolha do banco de dados, este foi dividido em conjunto treinamento formado por 34 estruturas, que são apresentadas na Figura. 4.1.2.

Esse conjunto foi escolhido da maneira que melhor representasse de forma proporcional, cada um dos tipos de interações presentes, todo o conjunto formado pelos bancos de dados. Esse novo conjunto é constituído por 11 estruturas que possuem ligações de Hidrogênio, 13 complexos que são ligados por interações de dispersão e 10 dímeros que são unidos por interações mistas. O conjunto treinamento é de grande importância para o desenvolvimento do processo de parametrização, pois a partir deles é que são gerados os parâmetros para a função de correção das forças de dispersão

Os demais 54 complexos, não adicionados ao conjunto treino, formam o conjunto teste, esse é constituído por 19 complexos que interagem por ligações do tipo Hidrogênio, 22 dímeros ligados por interação de dispersão e 13 complexos que interagem por ligações mistas. Esse conjunto será utilizado para testar os parâmetros obtidos a partir do conjunto treinamento.

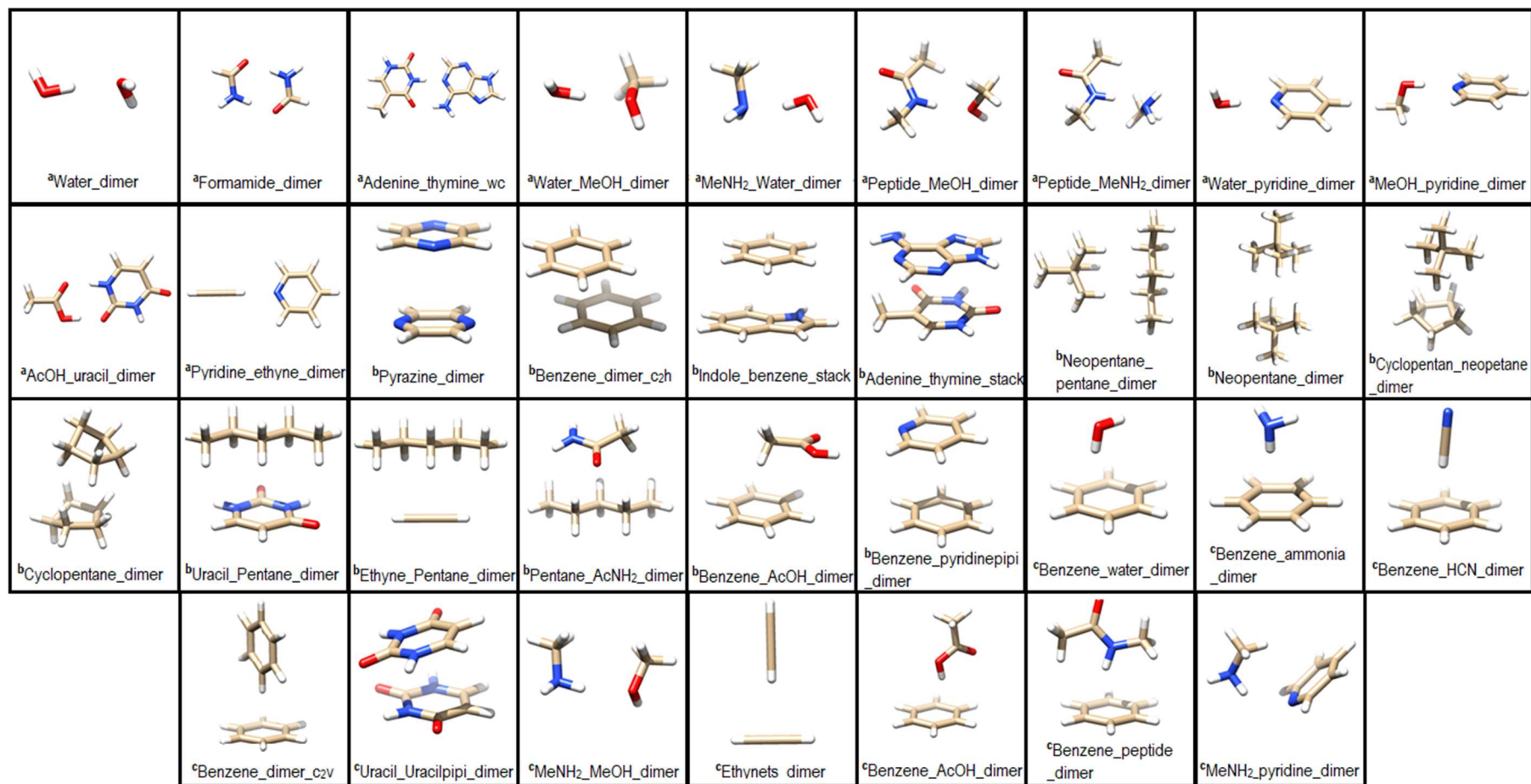


Figura 4.1.2. Complexos que formam o conjunto treinamento. ^aComplexos ligados por ligação de Hidrogênio, ^bComplexos ligados por interações do tipo de dispersão. ^cComplexos ligados por interações do tipo mista.

4.2 Função Resposta

A função resposta que utilizamos na busca dos parâmetros para a função de dispersão é expressa abaixo:

$$F_{resp} = \sum_i^N [w_i (R_i^{exp} - R_i^{calc})]^2 + \sum_{j=1}^N [w_j (D_j^{exp} - D_j^{calc})]^2 + \sum_{k=1}^N [w_k (E_k^{exp} - E_k^{calc})]^2 \quad \text{Eq.(4.1)}$$

Os dois primeiros somatórios correspondem à parte geométrica dos complexos, onde R^{exp} corresponde à distância entre os centros de massa dos complexos do banco de dados, enquanto que R^{calc} representa a distância calculada entre os centros de massas; já D^{exp} corresponde ao diedro experimental. Em contrapartida, D^{calc} é o diedro calculado. Tanto a distância entre os centros de massa quanto os diedros foram colocados na nossa função resposta pelo fato de o método semiempírico RM1 gerar estruturas de equilíbrio, principalmente para os complexos de dispersão diferentes das estruturas de referência. O PM6 apresenta bons resultados para as geometrias dos bancos de dados, exceto para a geometria de equilíbrio do complexo *Indole_benzene_stack*.

Na Figura 4.2.1 é mostrado como foi medido a distância dos centros de massa e do diedro para o complexo *Indole_Benzene_stack*, utilizada de modo similar para os demais complexos. Como pode ser visto, o ponto de cor preto refere-se ao centro de massa de cada ligante que forma o complexo, enquanto que o diedro é obtido através de quatro átomos, dois átomos de cada ligante.

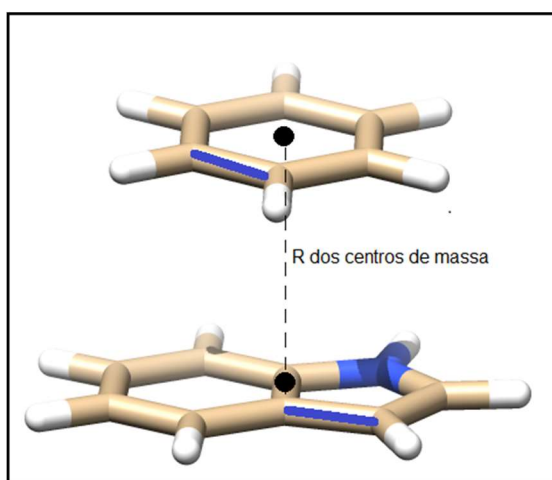


Figura 4.2.1. Ilustração da distância dos centros de massa e do diedro para o Complexo *Indole_Benzene_stack*.

O último somatório, expresso na Eq. (4.1), corresponde à diferença entre a energia de dispersão calculada pelos métodos CCSD (T)/CB e semiempíricos. A energia de dispersão dos métodos semiempíricos é dada pela eq 4.2. Onde E_C , correspond a energia obtida para o complexo, E_{L1} e E_{L2} são as energias calculadas para cada um dos ligantes que formam o complexo.

$$E = E_C - (E_{L1} + E_{L2}) \quad \text{Eq.(4.2)}$$

Podemos observar na Eq. (4.1) a adição dos coeficientes w_i , w_j e w_k . Tais constantes têm como finalidade adicionar pesos a cada parcela, dando assim, uma maior atenção para aquela ou aquelas que consideramos importantes para o desenvolvimento do método de correção de dispersão. No início do estudo, esses pesos eram dados como o inverso da variância amostral para cada uma das partes. Após alguns testes, foi observado que era preciso dar maior peso ao calor de formação e à distância entre os centros de massas. Dessa forma, os pesos foram $w_i = 9.0$, $w_j = 1.0$, $w_k = 10.0$.

4.3 Parametrização

A parametrização é o ponto-chave, seja na criação de um método semiempírico quântico ou quando se quer adicionar a algum método já existente uma correção de dispersão empírica, como é no nosso caso, por exemplo. Tal procedimento, sem dúvida, é o que demanda não somente um maior esforço computacional como também uma análise minuciosa dos pontos gerados através desse processo, tornando-se, assim, a etapa que leva maior tempo de execução. O principal objetivo da parametrização é encontrar o conjunto de parâmetros ótimos que são obtidos mediante à minimização da função resposta definida anteriormente no presente texto.

Para minimizar a função resposta, utilizamos o *software Parametric* desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa e utilizado em diversos trabalhos de parametrização realizados por nossa equipe. Ele tem no arcabouço os algoritmos de minimização GSA (do inglês *Generalize Simulates Annealing*) e BFGS. No entanto, somente os algoritmos GSA e BFGS foram utilizados para a busca dos parâmetros para a nossa função de dispersão [60,61].

Antes de iniciar a parametrização, foi preciso criar os arquivos de entrada para cada uma das estruturas em um dos formatos que sejam aceitos pelo

Mopac 2007 (em nosso caso, utilizamos os arquivos na extensão mop). As palavras-chaves utilizadas para os arquivos de entrada nas correções implementadas ao método RM1 foram: GNORM=0.2, CYCLES = 50000 e RM1-DMx, onde x é igual a 1 ou 2. Já para as correções do método semiempírico PM6, usamos as configurações padrão do pacote computacional, mudando somente o método que passou a ser PM6-DMx, onde x pode ser 1 ou 2.

Uma vez ajustados os arquivos de entrada das 34 estruturas do conjunto treinamento, o próximo passo é propor um conjunto de parâmetros iniciais para que o procedimento seja iniciado. Os parâmetros iniciais foram obtidos a partir do conjunto de parâmetros do método PM3-D, desenvolvido por Hiller *et al* [26], sendo que o fator de escala $s_{R,6}$ foi colocado como sendo igual a 1. Este conjunto de partida foi utilizado para a função DM1. Com relação à correção DM2, os coeficientes de expansão C_8 para cada átomo teve o mesmo valor que os coeficientes C_6 de cada átomo. O mesmo procedimento foi utilizado para os parâmetros da função de amortecimento que multiplica a expansão de ordem 8, ou seja, repetimos os valores de $s_{R,6}$, d e S_6 para $s_{R,8}$, d e S_8 . Diferentemente do trabalho realizado por Hiller e colaboradores, não modificamos os parâmetros dos métodos originais. Outro ponto importante, a ser apresentado aqui, é a aplicação da correção de dispersão em cada ciclo de parametrização, o que difere da correção implementada por Hobza *et al* [31], em que a correção é realizada no final do cálculo da geometria de equilíbrio.

A Figura. 4.3.1 apresenta o fluxograma que melhor representa a nossa parametrização. Após a otimização das geometrias e o cálculo da energia dos complexos, o programa Parametric faz a análise de todas as partes que compõem a função resposta, obtidas a partir dos parâmetros iniciais. Como este é o primeiro passo, o programa reconhece que esse ponto é o que possui a menor função resposta calculada até o momento. Dessa forma, os parâmetros são salvos e novos parâmetros são gerados automaticamente pelo programa para uma nova etapa de otimização e cálculo das estruturas e da energia destas. Quando há a minimização dessa função, o grupo de parâmetros obtidos são armazenados e novos conjuntos são gerados. Uma vez que este não leve a minimização da função resposta, eles são descartados e, novamente, outro conjunto de parâmetros são criados. Esse procedimento é realizado milhares de

vezes até encontrar uma função resposta que seja menor ou igual ao limite imposto.

Encontrado o ponto, qual a função resposta seja de mínimo o procedimento é repetido, agora usando um algoritmo diferente, ou seja, se na primeira otimização usamos o algoritmo GSA, a próxima parametrização será iniciada com os parâmetros que correspondem à menor função resposta encontrada anteriormente. Mas, agora, o algoritmo de minimização será o BFGS. Essa permuta de algoritmos foi utilizada em todas as nossas parametrizações.

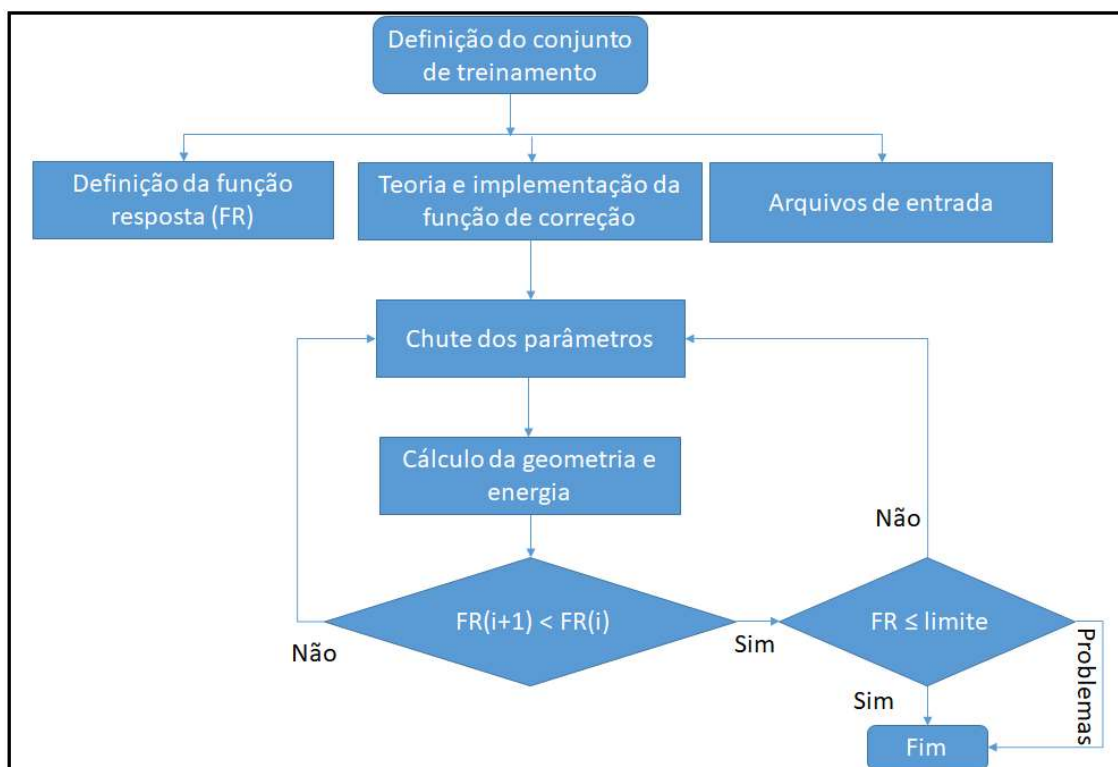


Figura 4.3.1. Fluxograma do procedimento de parametrização.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão, apresentados nessa seção, estão divididos em duas subseções. Na primeira, encontram-se os resultados obtidos na parametrização das funções de correção de dispersão DM1 e DM2 para o método RM1. A segunda parte trás os resultados alcançados quando parametrizado as funções de correção de dispersão DM1 e DM2 para método PM6. Ambos os resultados das parametrizações, seja para o RM1 ou PM6, são

confrontadas com os valores obtidos a partir dos métodos semiempíricos encontrados na literatura, no MOPAC2016.

Todos os resultados são avaliados a partir de uma função resposta total (FR Total) que é dada pela Eq (4.1). No entanto, os coeficientes w_i , w_j e w_k foram usados como sendo o inverso da variância amostral de cada parte em todos os resultados aqui analisados.

5.1 Correções de Dispersão ao método RM1 (*Recife Model 1*)

Os parâmetros ajustados para as funções de correção de dispersão parametrizadas ao método RM1 são apresentados na Tabela 5.1.1.

Tabela 5.1.1. Conjunto de parâmetros ajustados aos métodos corrigidos RM1-DM1 e RM1-DM2.

Parâmetros/Métodos	RM1-DM1	RM1-DM2
S_6	4,75540016	1,65193328
$C_6(H)$	0,02315572	0,10653940
$C_6(C)$	0,77251971	0,36924164
$C_6(N)$	0,16203828	0,80087488
$C_6(O)$	0,95664375	3,71128924
d	21,52792446	26,46985814
$S_{r,6}$	0,48705276	0,64633604
$S_{r,8}$	-	1,42928086
S_8		5,93409433
$C_8(H)$	-	0,06903715
$C_8(C)$	-	16,36391472
$C_8(N)$	-	29,17190053
$C_8(O)$	-	13,51556929

Os coeficientes C_6 são dados em J.nm⁶.mol⁻¹, Os coeficientes C_8 são dados em J.nm⁸.mol⁻¹.

Na Figura 5.1.1 são vistos os valores para as funções resposta referentes ao conjunto treinamento, utilizado para a obtenção do conjunto de parâmetros apresentados na tabela 5.1.1. No gráfico, as barras de cores laranja, amarela, verde e marrom representam a parte da função resposta (FR) referente ao centro de massa (CM), ao diedro, energia de dispersão e a função resposta total, respectivamente.

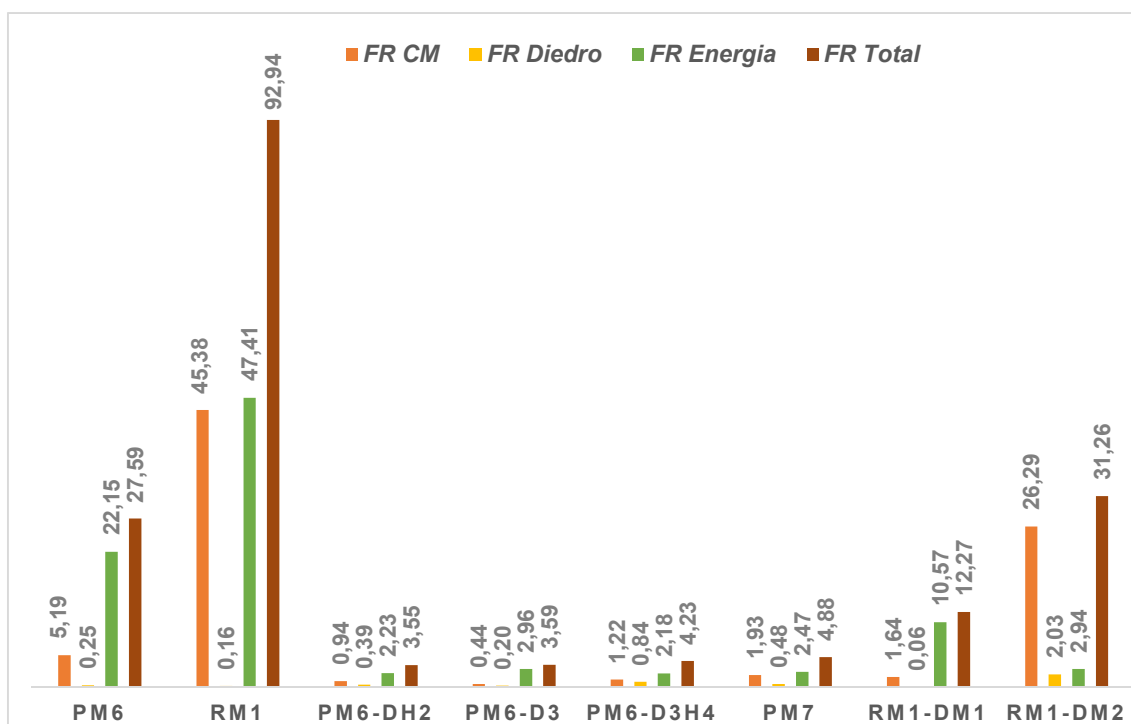


Figura 5.1.1. Valores das funções resposta dos métodos semiempíricos PM6, RM1, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, RM1-DM1 e RM1-DM2 para o conjunto treinamento.

Na Figura 5.1.1 fica evidente que entre os dois métodos estudados sem correções de dispersão o método RM1 é o que possui a maior função resposta, 92,94. Enquanto que o PM6 apresenta o valor de 27,59, inferior ao RM1-DM2 com correção de energia de dispersão incluso. O RM1-DM2 melhora todas as partes da função resposta em relação ao RM1, exceto a parte do diedro. Em relação ao PM6, o RM1-DM2 mostra uma melhora muito significativa em relação a energia de dispersão. O RM1 e o RM1-DM2 sofrem do mesmo problema, em média, o desvio do centro de massa é grande entre as estruturas calculadas e as de referências apesar do RM1-DM2 baixar o erro aproximadamente em 2 vezes, contudo o erro no diedro no RM1-DM2 é bem superior ao RM1, isto sugere que algumas geometrias previstas pelos dois métodos podem apresentar problemas.

Na Figura 5.1.2, é visto que o RM1 não descreve bem os complexos apresentados, ver superposição das estruturas de cores vermelha e azul. Enquanto, o RM1-DM1 mostra uma melhora significativa na descrição dos dois complexos devido a superposição das estruturas de cores laranja e azul. O

mesmo não pode ser dito o mesmo para o RM1-DM2, tal informação é confirmada através da superposição das estruturas de cores amarela e azul.

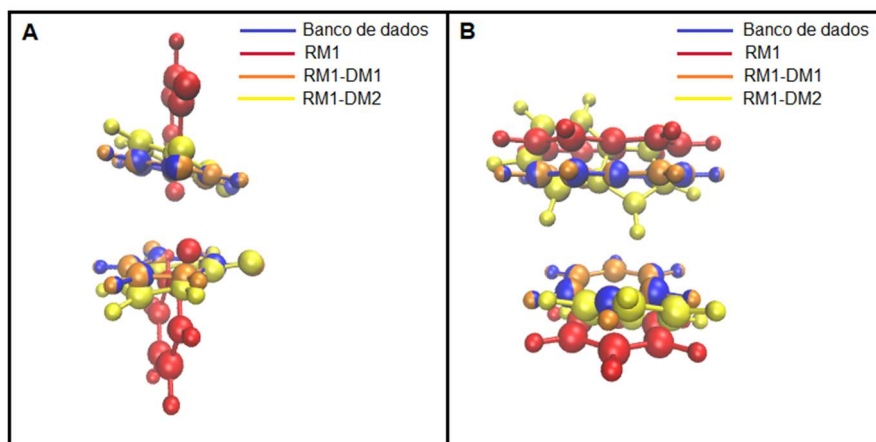


Figura 5.1.2. A) Superposição do complexo *Uracil_uracilππ_dimer* obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo). **B)** Superposição do complexo *Indole_benzene_stack* obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo).

Uma outra grande contribuição para o alto valor da FR total para o RM1 é o desvio devido a energia de dispersão. Este, também, é a principal fonte de desvio da FR total, para o PM6. O RM1-DM2 consegue baixar esse desvio em relação ao RM1 cerca de 10 vezes, contudo comparado com o método PM7 e os PM6 com inclusão da correção é o de maior valor. Isso sugere que o ponto de parada para esse método não foi bom, há ainda o que melhorar. Isto fica mais evidente quando comparado com o RM1-DM1, o qual tem menos parâmetros no seu arcabouço, mas, em geral, apresenta desvios menores que o RM1-DM2, exceto para o desvio do calor de formação.

Por outro lado, o RM1-DM1 é superior ao PM6 e RM1 em todos os quesitos investigados apresentando melhoras consideráveis em relação ao PM6 e principalmente ao RM1, tendo corrigido fortemente a geometria dos complexos, em média. Contudo, ainda apresenta erro total superior aos outros métodos com correção de dispersão inclusa. Nota-se na Figura 5.1.1 que, o RM1-DM1 perde para os métodos PM6 com correção de dispersão e PM7, principalmente devido a energia de dispersão, sendo o RM1-DM1 superior ao

PM7 na previsão de geometria neste conjunto, pois apresenta menores erros com relação ao centro de massa e ao diedro.

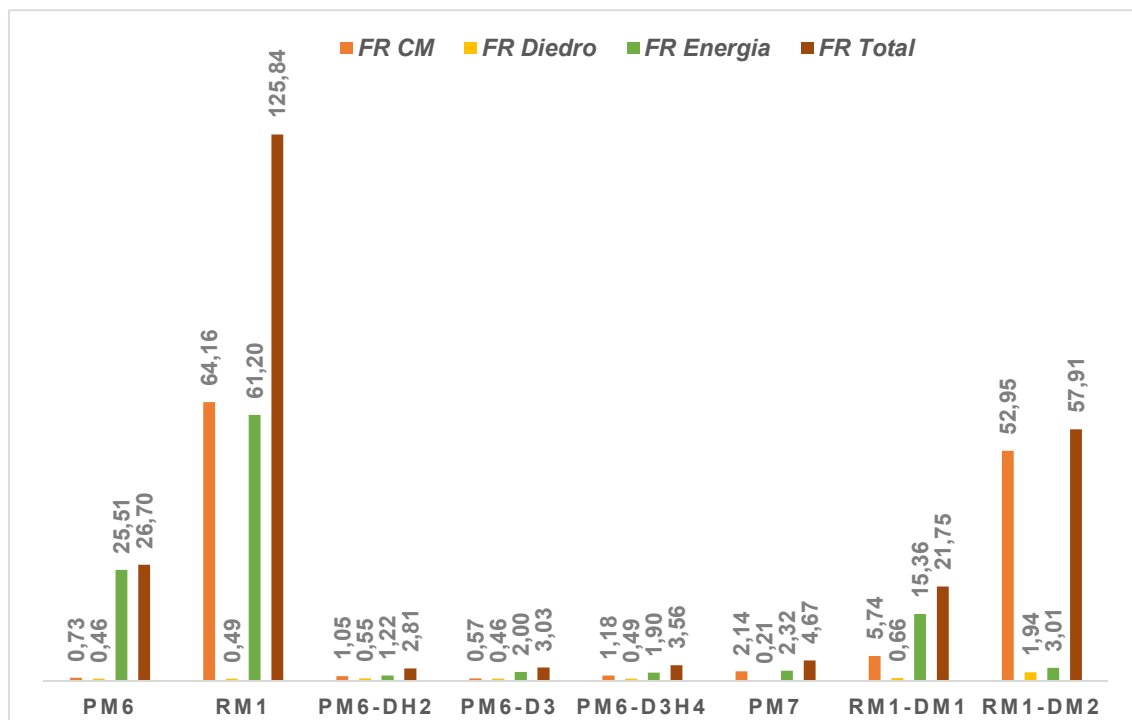


Figura 5.1.3. Valores das funções resposta dos métodos semiempíricos PM6, RM1, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, RM1-DM1 e RM1-DM2 para o conjunto teste.

O comportamento para o conjunto teste é similar ao que foi visto no conjunto treinamento, ver Figura 5.1.3. Para este conjunto é observado um pequeno aumento nos erros dos métodos RM1, inclusive com correção de dispersão e uma pequena melhora em todos os métodos baseado no PM6 e o PM7.

Os conjuntos treinamento e teste foram divididos em três grupos, os que tem ligação de hidrogênio predominante, aqueles onde as interações fracas são mais importantes (forças de dispersão) e por fim o grupo que ambas as interações são importantes (interações mistas). Com o intuito de identificar qual tipo de interação influencia mais fortemente a função resposta, a mesma foi calculada para cada um dos três grupos que formam o conjunto teste.

A Figura 5.1.4 mostra cada parte da função resposta total para a descrição dos 19 dímeros que interagem por ligação de Hidrogênio e fazem parte do conjunto teste. Entre os métodos derivados do RM1, o RM1-DM2 descreve a energia mais satisfatoriamente, como consequência sua função resposta total é

a que tem o valor mínimo entre os métodos RM1. Contudo seus valores continuam sendo maiores do que os apresentados pelos métodos PM6 corrigidos e o PM7. Cabe salientar, que ambos os métodos RM1 apresentam uma melhora significativa na descrição de ligação de hidrogênio perante o RM1, adquirida principalmente por uma melhora na variação do calor de formação dos complexos.

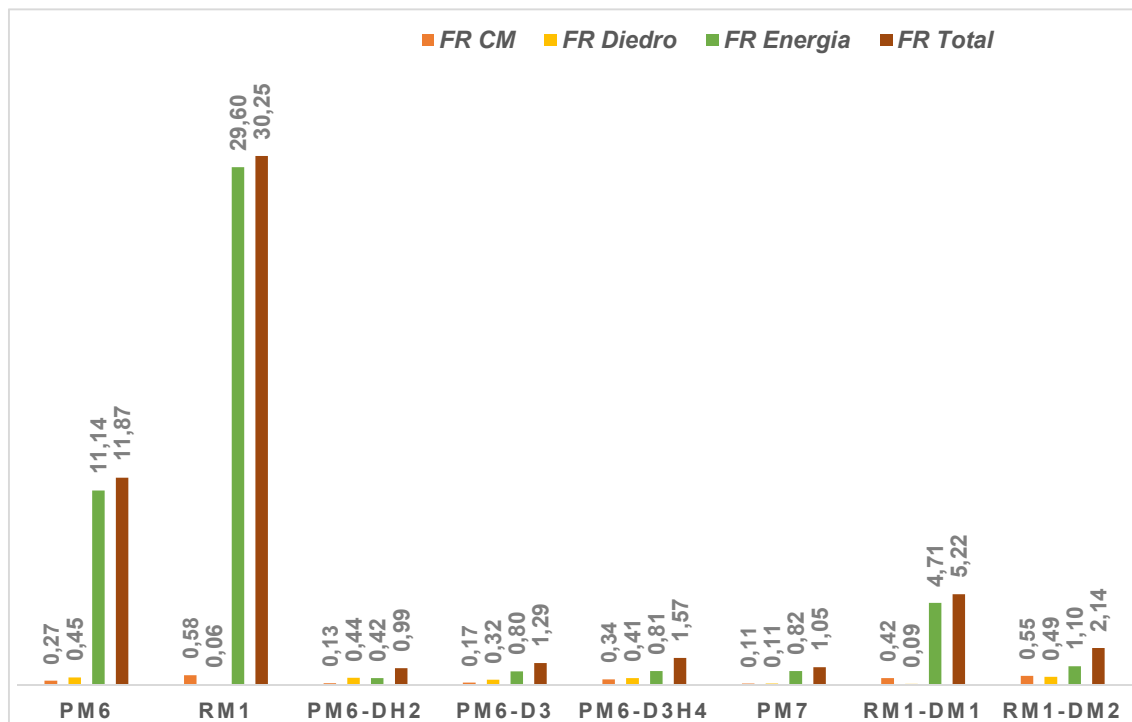


Figura 5.1.4. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, RM1, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, RM1-DM1 e RM1-DM2 para os complexos que interagem por ligação de Hidrogênio, e formam o conjunto teste.

A Figura acima, também, sugere uma boa concordância na descrição da geometria dos complexos tanto para o RM1-DM1 quanto para o RM1-DM2 uma vez que os parâmetros geométricos têm seus valores baixos. Isto pode ser verificado na Figura 5.1.5. Nessa figura é realizada a superposição das estruturas calculadas pelos métodos RM1 com e sem função de correção de dispersão, para os complexos *MeOH_peptide_dimer* e *Peptide_dimer*. Nota-se que os métodos descrevem bem ambos os complexos sendo que, RM1-DM1 e RM1-DM2 são um poucos melhores do que o RM1.

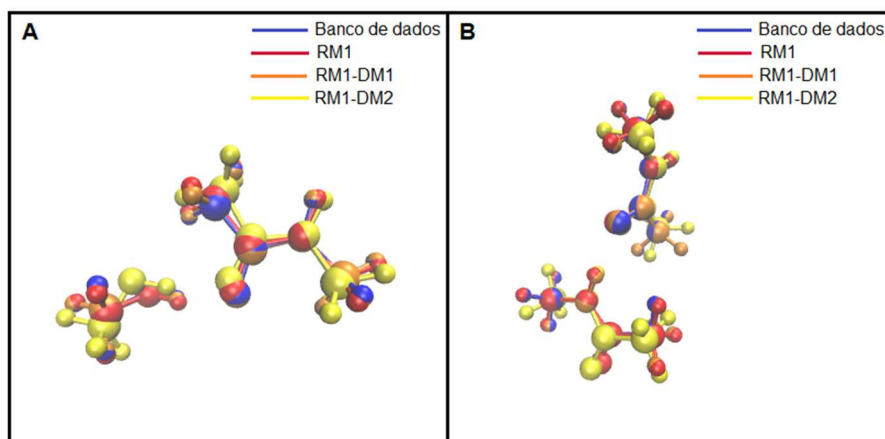


Figura 5.1.5. A) Superposição do complexo *MeOH_peptide_dimer* obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo). **B)** Superposição do complexo *Peptide_dimer* obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo).

A Tabela. 5.1.2 mostra os resultados relacionados aos complexos ligados por interações do tipo de dispersão. Olhando os valores obtidos e comparando com os demais grupos apresentados anteriormente é visto que, o RM1-DM1 melhora bastante a descrição da geometria, em média, mas a melhora no calor de formação é menos pronunciada, enquanto o RM1-DM2 se comporta de maneira oposta, melhora mais fortemente a energia. Sendo os seus erros para esse conjunto, em média, superiores aos obtido pelos PM6 sem correção de dispersão. Podemos, assim, afirmar que a metodologia desenvolvida tem uma grande dificuldade em descrever dímeros que são ligados por esse tipo de ligação. Apesar de não apresentar uma boa exatidão para este tipo de interação, foi obtido um progresso no desenvolvimento do método, uma vez que é observado uma melhora em relação ao RM1.

Tabela 5.1.2. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, RM1, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, RM1-DM1 e RM1-DM2 para os complexos ligados por interações do tipo de dispersão, e formam o conjunto teste.

Métodos	F.R CM	F.R. Diedro	F.R. Energia	F.R Total
PM6	0,28	0,01	40,94	41,24
RM1	119,68	0,34	67,48	187,51
PM6-DH2	1,52	0,13	1,69	3,33
PM6-D3	0,45	0,13	2,96	3,54
PM6-D3H4	0,85	0,05	1,60	2,51
PM7	2,05	0,02	3,97	6,04
RM1-DM1	9,09	0,03	36,09	45,20
RM1-DM2	46,50	0,50	4,17	51,18

Um ponto importante a ser destacado para o resultado, apresentado na tabela acima, está no fato da melhora na descrição do centro de massa desses complexos, principalmente, pelo RM1-DM1 quando comparado com o RM1. Na Figura 5.1.6 é mostrado que o RM1-DM1 descreve os complexo *Benzene_uracil* $\pi\pi$ _dimer e *Peptide_pentano*_dimer muito bem, uma vez que, as estruturas de cor laranja estão completamente superpostas a estrutura de cor azul.

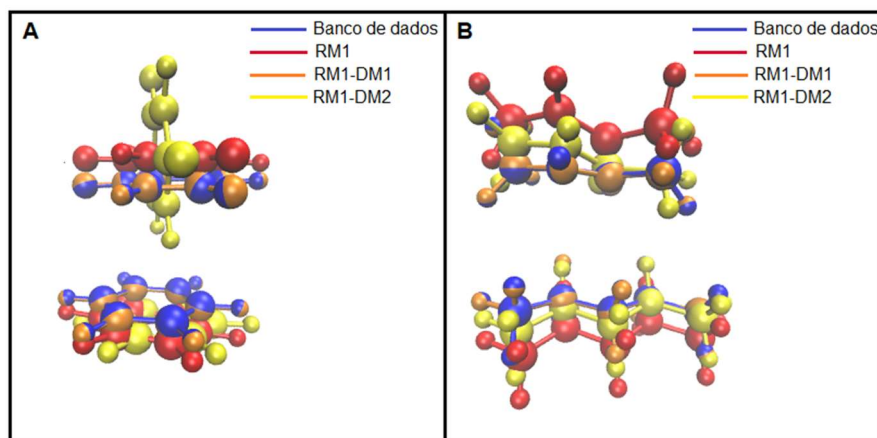


Figura 5.1.6. A) Superposição do complexo *Benzene_uracil* $\pi\pi$ _dimer obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo). **B)** Superposição do complexo *Peptide_pentane*_dimer obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos RM1(vermelho), RM1-DM1 (laranja) e RM1-DM2 (amarelo).

O RM1-DM2 mostra uma melhora bastante significativa ao tratar a energia dos complexos, como também na maioria das geometrias dos mesmos, uma vez que a distância entre os centros de massa diminuiu comparado ao RM1, como por exemplo para o complexo *Peptide_Pentane_dimer*, ver Figura 5.1.6. Por outro lado, na superposição do complexo *Benzene_uracil-pipi_dimer* o método deixa a desejar, já que o resultado para essa geometria é pior do que para o resultado obtido pelo RM1.

Para o grupo de interações mistas o resultado foi bem similar ao grupo de interação de dispersões, ver Figura 5.1.7. O RM1-DM1, mais uma vez, mostrou uma forte melhora na descrição das geometrias dos complexos, enquanto o RM1-DM2 privilegia a descrição da energia. Ambos apresentam uma melhora quando comparados ao RM1, no entanto em média são inferiores ao PM6 sem

e com correção de dispersão, principalmente devido ao calor de formação em um e no outro devido aos parâmetros geométricos.

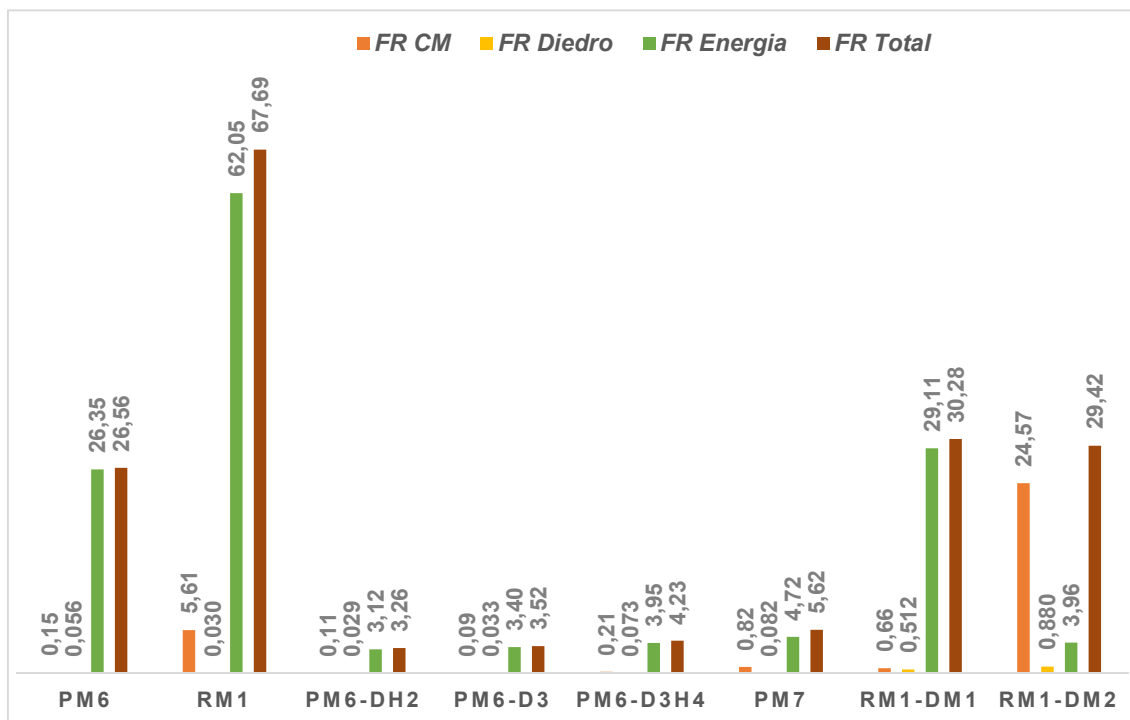


Figura 5.1.7. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, RM1, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, RM1-DM1 e RM1-DM2 para os complexos que interagem por ligações mistas, e formam o conjunto teste.

Um problema que foi verificado durante o desenvolvimento da metodologia RM1-DM1 e RM1-DM2 diz respeito aos mínimos locais. Tal erro, também, foi observado no método RM1 sem correção de dispersão. Ou seja, para as mesmas estruturas, temos parâmetros geométricos e energéticos diferentes quando utilizamos geometrias iniciais diferentes. Um exemplo é o dímero de água, em que era esperado chegar ao mesmo resultado quando a geometria estivesse otimizada, mas isso não ocorre. Uma solução para contornar tal dificuldade foi diminuir o GNORM. Por esse motivo, utilizamos essa palavra-chave sendo igual a 0.2. Ao diminuirmos o valor do gradiente de normalização, foi preciso aumentar a quantidade de ciclos para encontrar a geometria otimizada. Por tal razão, utilizamos a palavra-chave CYCLES = 50000 no arquivo de entrada para a realização do cálculo no Mopac.

5.2 Correções de Dispersão ao método PM6 (*Parametric Method 6*)

Após vários ciclos de parametrizações, das funções de correção de dispersão ao método RM1, foram obtidos os dois conjuntos de parâmetros apresentados na Tabela 5.2.1.

Tabela 5.2.1. Conjunto de parâmetros ajustados aos métodos corrigidos PM6-DM1 e PM6-DM2.

<i>Parâmetros/Métodos</i>	<i>PM6-DM1</i>	<i>PM6-DM2</i>
S_6	0,68827470	0,72506808
$C_6(H)$	0,20253218	0,12675183
$C_6(C)$	0,95038178	0,87054767
$C_6(N)$	1,95482523	1,93660879
$C_6(O)$	2,96528645	2,67697177
d	19,91389454	19,91389454
$S_{r,6}$	0,60842171	0,60842171
$S_{r,8}$	-	0,60842171
S_8	-	0,73994325
$C_8(H)$	-	0,20253218
$C_8(C)$	-	0,95038178
$C_8(N)$	-	1,95482523
$C_8(O)$	-	2,96528645

Os coeficientes C_6 são dados em $J.nm^6.mol^{-1}$, Os coeficientes C_8 são dados em $J.nm^8.mol^{-1}$.

Diferentemente dos métodos RM1-DM1 e RM1-DM2, que teve problemas de mínimos locais, os métodos PM6-DM1 E PM6-DM2 não apresentaram esse problema. Dessa forma, foi desnecessário alterar o gradiente de normalização e, conseqüentemente, a quantidade de ciclos para conseguir a geometria otimizada.

Na Figura 5.2.1 são apresentados os valores das funções resposta do conjunto treinamento para os métodos PM7, PM6 e todas as suas extensões que possuem funções de correção de dispersão, disponibilizadas no programa MOPAC2016, e os métodos PM6-DM1 e PM6-DM2, parametrizados no presente estudo. Como pode ser visto, na figura em questão, tanto PM6-DM1 quanto PM6-

DM2 apresentam bons resultados para a função resposta total, sendo que o segundo método é ligeiramente melhor. Esse fato, é devido a uma pequena melhora da descrição da energia de dispersão do dímeros.

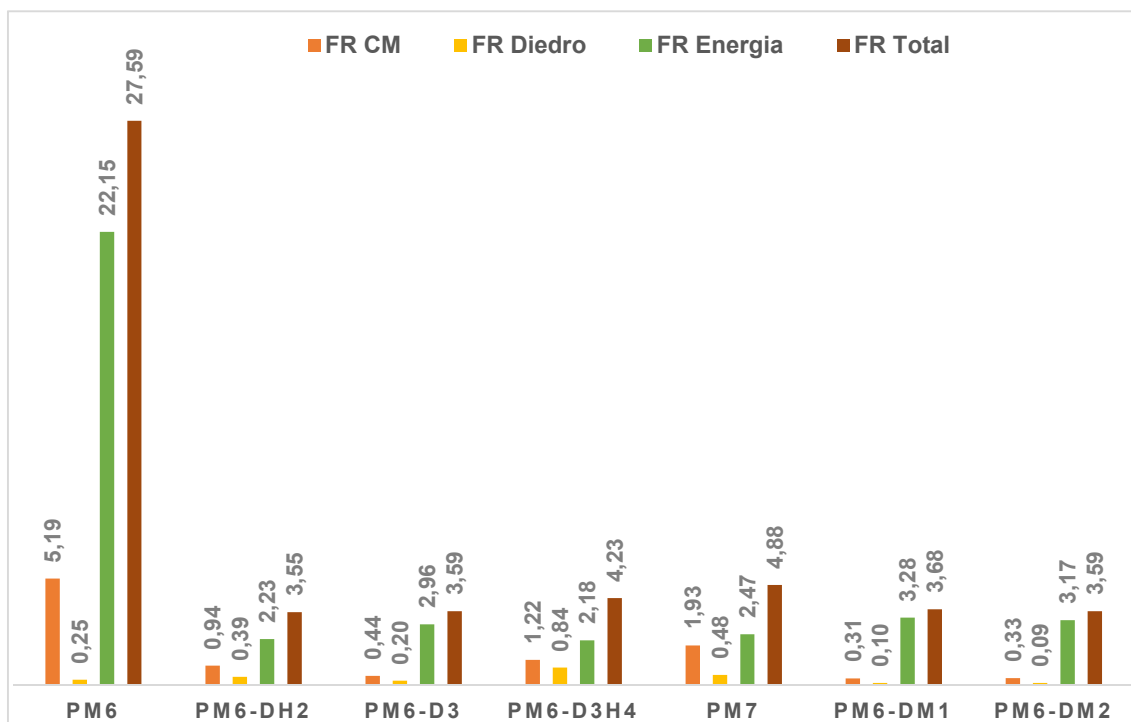


Figura 5.2.1. Valores das funções resposta dos métodos semiempíricos PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, PM6-DM1 e PM6-DM2 para o conjunto treinamento.

O PM6-DM1 apresenta resultado melhor do que PM6, PM6-D3H4 e PM7, sendo os dois últimos métodos os mais recentes a serem desenvolvidos. Enquanto, o PM6-DM2 apresenta valor de função resposta total igual ao PM6-D3 e um pouco superior ao do PM6-DH2. Os métodos PM6, parametrizados neste trabalho, mostram uma melhor descrição da geometria dos complexos. Observe que os erros das partes da função resposta baseada nos parâmetros geométricos, centro de massa e ângulo diedro, apresentam os menores valores quando comparados com os demais métodos. Contudo o erro na parte que descreve a energia de dispersão é levemente maior que os demais métodos tanto para PM6-DM1 quanto para o PM6-DM2.

Na Figura 5.2.2 é mostrado a superposição das estruturas calculadas, do *Indole_benzene_stack*, pelos métodos PM6, PM6-DM1 e PM6-DM2. Esse complexo possui o maior erro de centro de massa entre os valores dos conjunto teste e treinamento calculados pelo PM6. Nota-se na figura em questão, que os

métodos PM6-DM1 e PM6-DM2, conseguem corrigir a estrutura com um alto grau de confiabilidade.

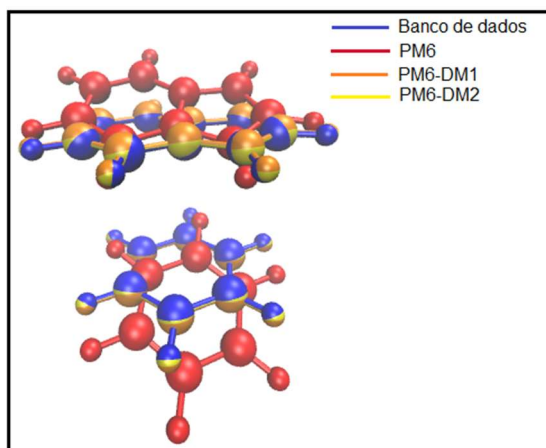


Figura 5.2.2. Superposição do complexo *Indole_benzene_stack* obtido do banco de dados (azul) e calculado com os métodos PM6(vermelho), PM6-DM1 (laranja) e PM6-DM2 (amarelo).

Aplicando o conjunto de parâmetros obtidos para o PM6-DM1 e PM6-DM2, ao conjunto teste e comparando os resultados alcançados com os demais métodos, é visto, na Figura 5.2.3, que o PM6-DM1 continua tendo resultados melhores do que os métodos PM6-D3H4 e PM7. Tal melhora agora, não está só relacionada à melhor descrição da parte estrutural dos complexos, mas também na melhora da parte relacionada a energia de dispersão. Com relação ao PM6-DM2, os resultados mostram que para o conjunto teste, este apresenta a melhor função resposta entre todos os métodos

Ao analisar os resultados obtidos para os conjuntos treinamento e teste pode ser inferido que, o PM6-D3 apresenta uma função resposta total menor do que as obtidas para PM6-D3H4 e PM7. Como pode ser vista na Figura 5.2.3, o PM6-D3, entre esses métodos, é o que possui a menor FR de centro de massa, aproximadamente 4 vezes menor do que o PM7 e 2 vezes menor com relação ao PM6-D3H4, sendo essa, a principal fonte que faz com que a sua FR total seja menor do que as dos outros dois métodos. Esse resultado não é esperado, pois o PM6-D3 não passou por um processo de parametrização e, também, porque os métodos PM6-D3H4 e PM7 foram disponibilizados depois do que o PM6-D3.

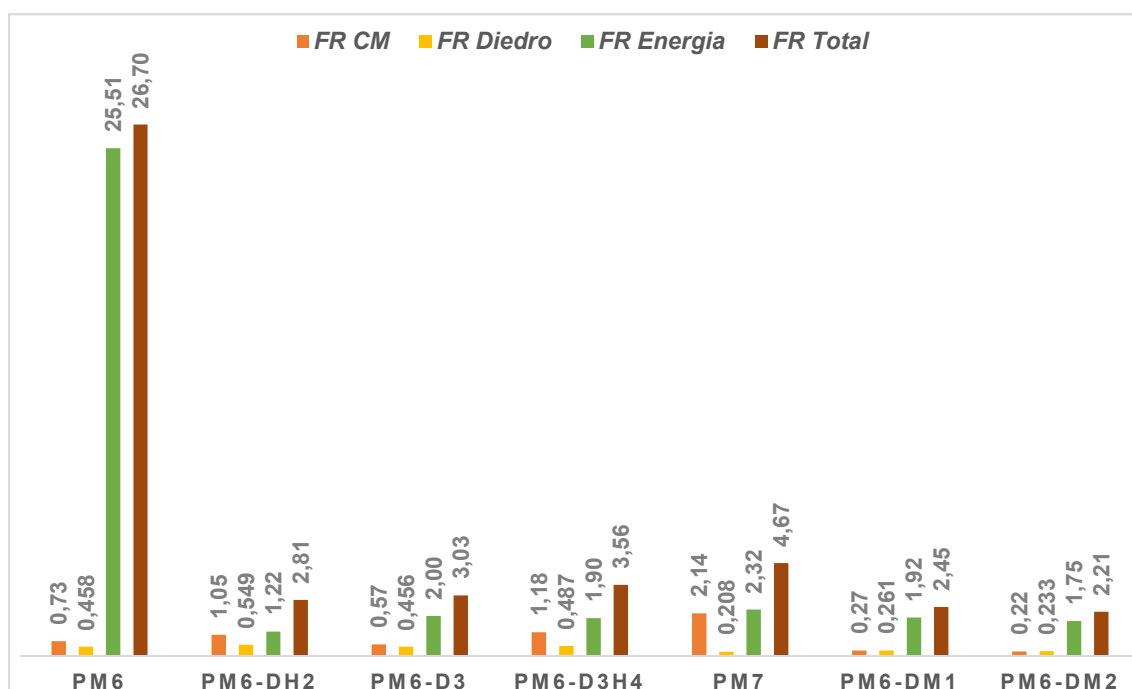


Figura 5.2.3. Valores das funções resposta dos métodos semiempíricos PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, PM6-DM1 e PM6-DM2 para o conjunto teste.

Assim como foi feito com RM1-DM1 e RM1-DM2, detalhou-se os resultado ao dividir o conjunto teste, nos três grupos de interações que compõem o mesmo. Essa divisão tem como a finalidade identificar qual tipo de interação o PM6-DM1 e PM6-DM2 tem dificuldades em descrever, para que se possa melhorar os resultados da função resposta da energia de dispersão sem que as outras funções sejam prejudicadas, e assim, diminuir mais a resposta total.

De acordo com os dados exibidos na Figura 5.2.4, o PM6-DM1 é melhor do que os métodos PM6-D3 e PM6-D3H4, em todas as partes que compõem a função resposta total, para os complexos que interagem por ligações de Hidrogênio. Com relação ao PM7, o PM6-DM1 mostra um resultado semelhante para a FR total. Na mesma figura é visto que, o PM6-DM2 mostra uma função resposta total menor do que o PM6-DH2, devido a melhor descrição da geometria dos complexos. Apesar de ter uma função resposta para a energia de dispersão ligeiramente maior do que o PM6-DH2, tal diferença pode ser explicada a partir dos erros ao quadrado das estruturas. Enquanto que PM6-DH2 apresenta apenas três estruturas com erro ao quadrado acima de 1,5 (kcal/mol)², o PM6-DM2 possui 5 estruturas com o erro ao quadrado acima desse valor, ver Tabela 10.13 e Tabela10.20 em anexo.

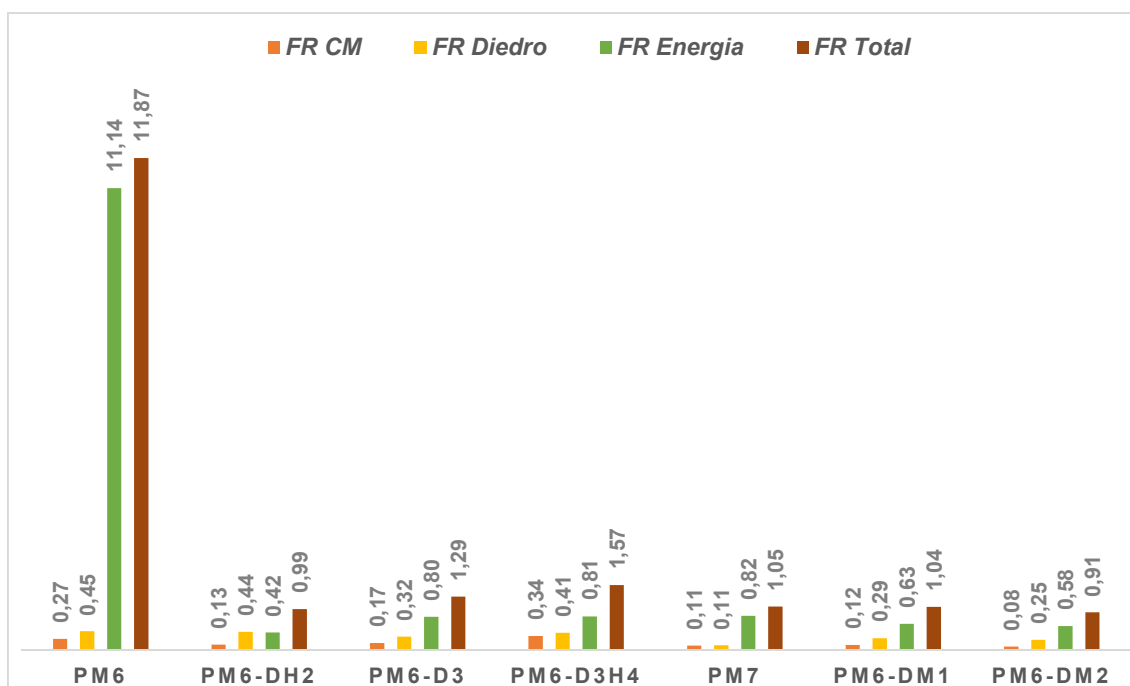


Figura 5.2.4. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, PM6-DM1 e PM6-DM2 para os complexos que interagem por ligação de Hidrogênio, e formam o conjunto teste.

A Figura 5.2.5 apresenta os valores para as funções resposta calculadas por cada um dos métodos semiempíricos, aqui estudados, com relação aos complexos ligados por interações de dispersão. Observa-se que de todos os métodos o PM7 apresenta a maior FR total, devido a grande contribuição das funções resposta de centro de massa e energia de dispersão. Apesar do PM6-DM1 apresentar o valor da função resposta para a energia de dispersão igual ao PM7, o resultado para FR total do PM6-DM1 é menor, pois esse método descreve muito bem o centro de massa dos complexos. O método que obteve a menor FR total, para esse grupo, foi o PM6-D3H4 com o valor de 2,51. O PM6-DM2 tem a segunda melhor FR total para esse conjunto, esse valor é um pouco melhor do que o obtido pelo PM6-DH2.

Os resultados, obtidos para o grupo formado por complexos de interação de dispersão, indicam que os métodos PM6-DM1 e PM6-DM2 descrevem com mais propriedade a geometria do que os demais métodos, mas, em geral, perde na descrição da energia de dispersão. Por outro lado, os parâmetros geométricos investigados sugerem que os métodos com correção de dispersão, já existentes,

em geral, descrevem mais pobremente a geometria. Isto muito provavelmente é explicado porque na parametrização da função de correção a geometria é fixada.

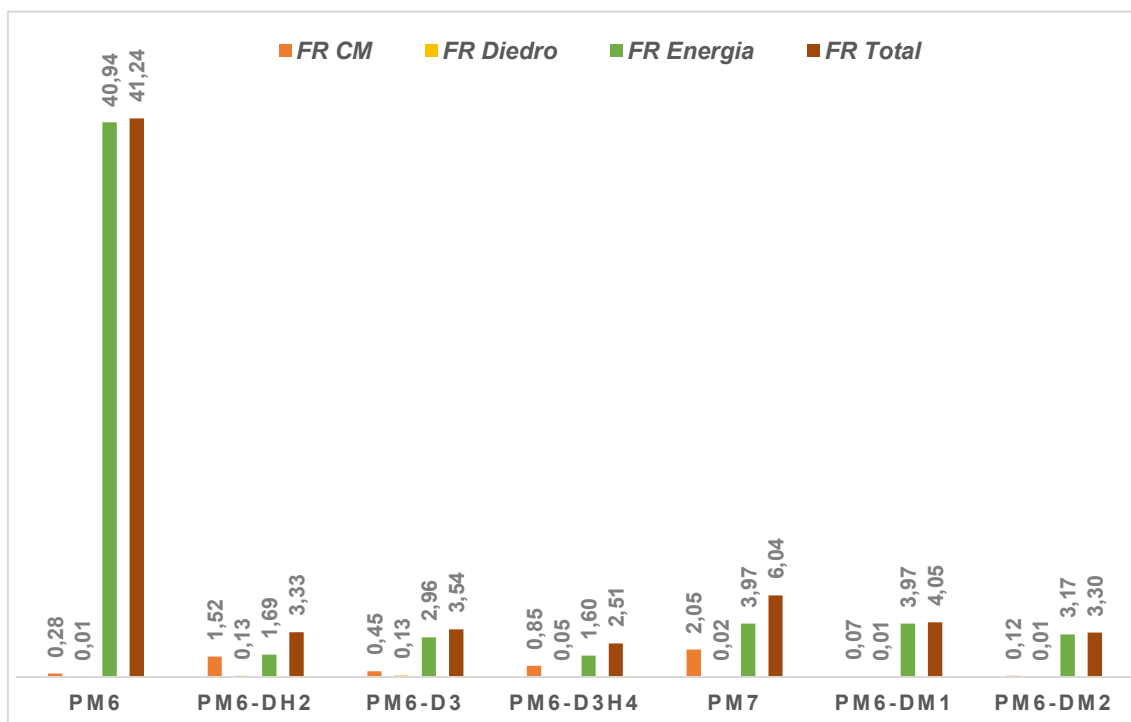


Figura 5.2.5. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, PM6-DM1 e PM6-DM2 para os complexos os ligados por interações do tipo de dispersão, e formam o conjunto teste.

Entre os tipos de interações que compõem o conjunto teste, os complexos unidos por interações do tipo mistas são aqueles que apresentam a maior dificuldades em ter a energia de dispersão descrita, seja pelo PM6 e suas extensões com funções de correção de dispersão, PM7 ou pelos métodos PM6-DM1 e PM6-DM2.

Como pode ser observado na Figura 5.2.6, a parcela da função resposta do calor de formação é a que mais contribui para o valor da função resposta total. Todos os métodos com correção apresentaram essa parcela maior do que 3,00, sendo o PM7 o método que apresentou o pior resultado para descrever a energia desse grupo de moléculas, com o valor de 4,72. Por outro lado, o menor valor obtido da FR do calor de formação foi obtido pelo PM6-DH2, 3,12. Entre os métodos aqui parametrizados, o PM6-DM1 obteve um valor para esta parte da função menor do que o obtido pelo PM7, e PM6-D3H4.

Também pode ser notado que a parte estrutural dos complexos é bem descrita uma vez que a grande maioria dos métodos apresentaram valores de

função resposta tanto para centro de massa quanto para diedro menores do que 0,3, exceto o PM7 que tem uma função resposta para centro de massa igual a 0,82.

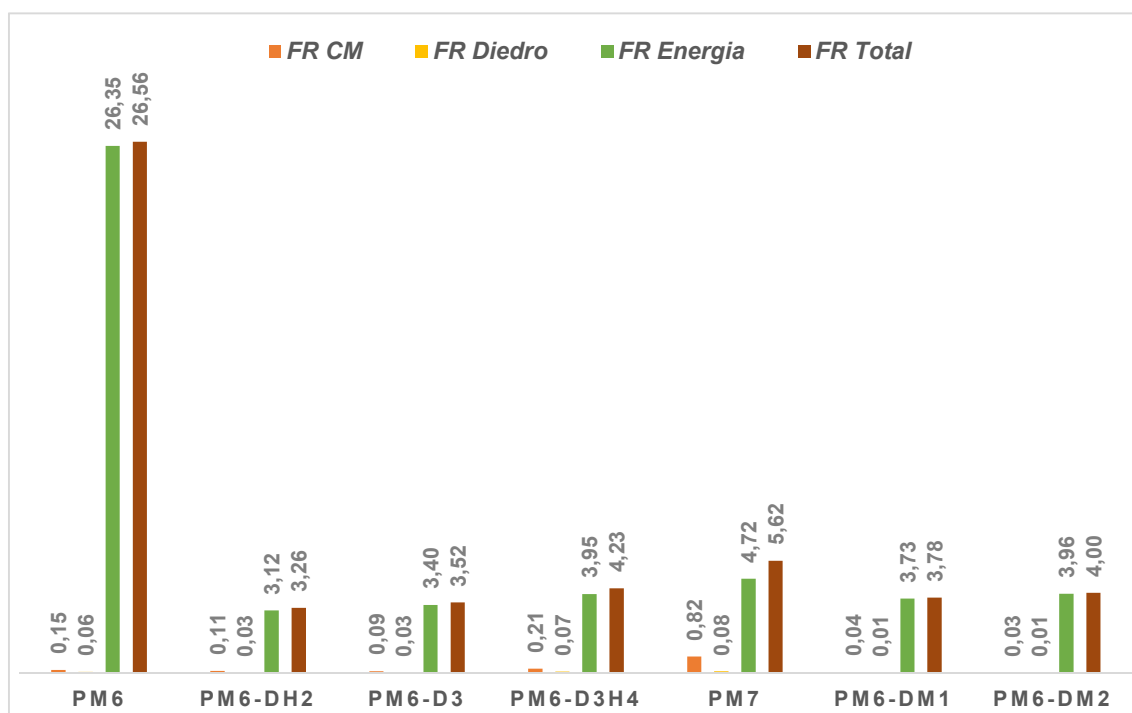


Figura 5.2.6. Valores das funções resposta obtidas pelos métodos semiempíricos PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7, PM6-DM1 e PM6-DM2 para os complexos ligados por interações do tipo mista, e formam o conjunto teste.

No geral para os complexos ligados por interações mistas, o PM6-DH2 mostra a menor função resposta total, 3,12. Tanto PM6-DM1 quanto PM6-DM2 apresentam resultados para FR total melhor do que PM6-D3H4 e PM7, sendo o PM6-DM1 o que possui o menor valor entre esses métodos.

A Figura 5.2.7 mostra que, entre os métodos aqui abordados, o PM7 possui os maiores valores RMSD (do inglês Root mean square deviation) para a descrição dos complexos de dispersão e mistos. Um ponto importante a ser observado, está relacionado ao desempenho do PM6-D3H4 apresentar uma descrição de geometria para os complexos, ligados por ligação de Hidrogênio e mista, ter um valor maior do que o PM6, quando seria esperado que o PM6D3H4 apresentasse um resultado melhor do que os obtidos para o PM6. Outro ponto também que vale ser destacado é o PM6 mostrar um resultado de RMSD para os complexos de dispersão menor do que os métodos PM6-D3 e PM6-DH2. De forma geral para o conjunto teste, tanto PM6-DM1 quanto PM6-DM2 apresentam

uma melhor função resposta total, devido a melhor descrição da geometria dos complexos.

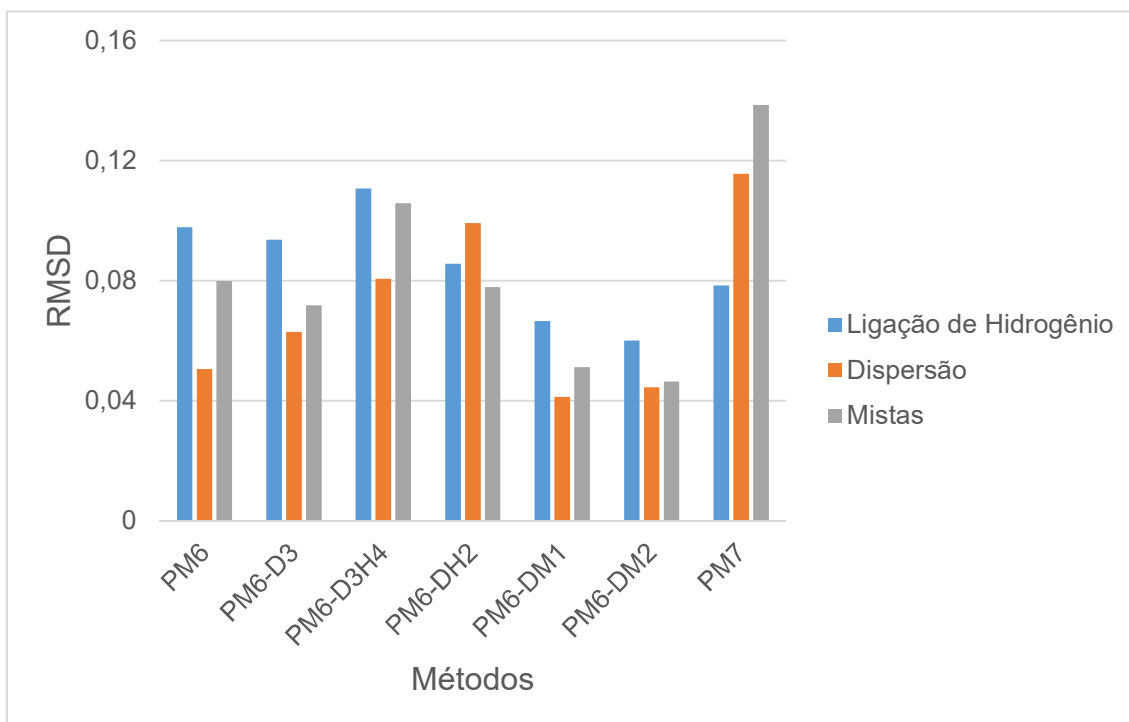


Figura 5.2.7. RMSD dos grupos de interações que formam o conjunto teste obtidos pelos métodos semiempíricos PM6, PM6-D3, PM6-D3H4, PM6-DH2, PM6-DM1, PM6-DM2 e PM7.

6 APLICAÇÃO DE MÉTODOS COMPUTACIONAIS EM CICLODEXTRINAS (CDs)

A história das ciclodextrinas teve início na França, em 1891, com o trabalho do químico e farmacêutico Antonie Villiers que tratava da ação de enzimas *Bacillus amylobacter* sobre o amido da batata [62]. As CDs são oligossacarídeos cíclicos formados por unidades de glicopirranose, conhecidas com α -, β -, and γ -CDs [63]. A sua estrutura apresenta uma cavidade interna de caráter hidrofóbico, dimensionalmente estável, que pode encapsular outras moléculas enquanto que, sua parte exterior tem um caráter hidrofílico, ver Figura 6.1. Dessa forma, as CDs proporcionam ligações não covalentes com moléculas hidrofóbicas no interior de sua cavidade, formando uma entidade supramolecular conhecida como complexo de inclusão [64].

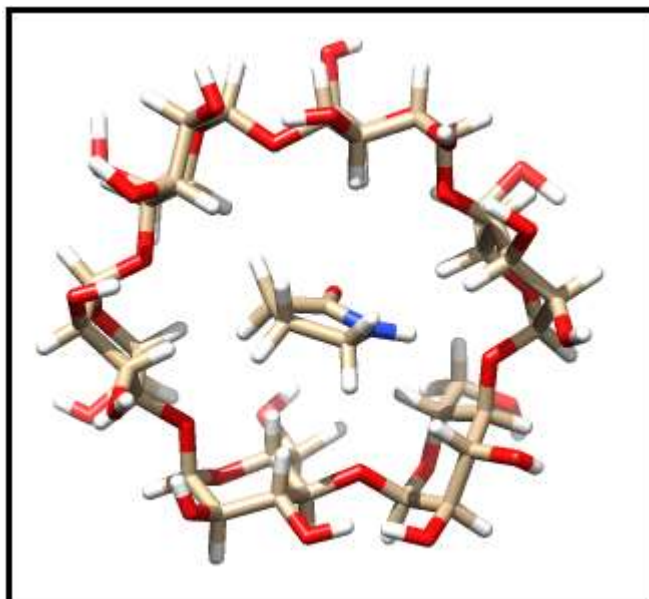


Figura 6.1. Estrutura de um complexo ACDPRO de inclusão α -Ciclodextrina/convidado.

Sendo assim, pode ser dito que, entre as espécies que atuam como hospedeiro em sistemas supramolecular, as CDs atraí grande atenção das indústrias, pois elas formam uma enorme variedade de complexos supramolecular importantes do ponto de vista econômico [65]. Tem-se como exemplo de aplicações das ciclodextrinas na funcionalização de nano partículas mesoporosas de sílica para a remoção de azul de metileno em solução aquosa [66], em fármacos [67], na indústria alimentícia [68], biotecnologia [69]. Uma vez formado o complexo de inclusão, pode haver alterações nas propriedades físicas, químicas e/ou biológicas da molécula convidada [70]. Logo, qualquer ferramenta que ajude a entender e descrever a estrutura das CDs e de seus complexos de inclusão é de grande relevância.

Neste contexto, métodos computacionais foram aplicados para o estudo de ciclodextrinas [71-76]. Entretanto, limitações aparecem devido ao tamanho das CDs e de seus complexos como também os diferentes tipos de forças dirigentes na formação dos complexos de inclusão [72]. O tamanho da molécula faz com que seja exigido um grande tempo de cálculo, dependendo do método escolhido. Em geral, cálculos de mecânica molecular são muito rápidos fornecendo resultados não muito satisfatórios em termos de estrutura e energia [71] e não permitem o estudo de propriedades de natureza quântica. Entre os métodos quânticos os semiempíricos (AM1, PM3, PM6, RM1, etc.) são mais

rápidos do que os *ab initio*s e DFT. No início dos estudos das estruturas e energias da CDS, métodos semiempíricos foram largamente usados [73], mas com o processamento paralelo em GPUs tem intensificado o uso de métodos DFT. Alguns artigos examinaram as aplicações dos métodos quânticos e DFT para a química das CDs [71,73,74], mas poucos estudos sistemáticos compararam o desempenho dos diferentes métodos em especial para estruturas dos complexos de inclusão. Guo e colaboradores avaliaram como o AM1 e PM3 reproduzem a estrutura cristalina da α -CD and β -CD [75]. Comparando o desempenho de ambos os métodos em descrever ligações não covalentes, os autores concluíram que o maior sucesso do PM3 pode ser explicado considerando que este método descreve melhor ligações de hidrogênio. Outros estudos anteriores, também, indicam o PM3 como o mais apropriado neste contexto [76].

Como foi visto, nesses complexos de inclusão, a molécula que entra na cavidade da ciclodextrina, se dá por meio de ligações de Hidrogênio, por forças de London ou através da combinação destas interações. Apesar do desenvolvimento das funções de correção de dispersão para os métodos DFT e semiempíricos, trabalhos mais recentes não utilizam dessas correções para cálculo de geometria e energia [77- 81].

Ao nosso conhecimento não existe na literatura nenhum estudo sistemático publicado abordando a validação de métodos semiempíricos para a previsão das estruturas cristalinas dos complexos de inclusão. Propomos aqui esse tipo de estudo para comparar o desempenho dos métodos semiempíricos AM1, PM3, PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4 e PM7 disponíveis no MOPAC2016, das correções apresentadas neste trabalho, PM6-DM1 e PM6-DM2, e também do funcional mais popular usados em cálculo DFT, B3LYP. Para prever as estruturas cristalográficas de complexos de inclusão CD/convidado, em fase gasosa. O objetivo do estudo é verificar se com a utilização de métodos que possuem em seu arcabouço funções de correção de forças de dispersão apresentam melhores resultados para a descrição de geometria quando comparado com os métodos que não possuem tal correção.

6.1 Detalhes Computacionais

No banco de dados Cambridge Structure Database (CSD) encontra-se depositado um grande número de estruturas de complexos de inclusão CD/convidado [82]. Para este trabalho foram escolhidas 43 estruturas (14 com α -CD e 29 com β -CD), com valores do fator-R menores que 5% .

As estruturas foram todas otimizadas completamente para os métodos AM1, PM3, RM1, PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4 e PM7 usando o programa MOPAC2016, sem restrição alguma. O mesmo procedimento de otimização estrutural foi realizado para os métodos corrigidos PM6-DM1 e PM6-DM2, no pacote computacional MOPAC2007. Diferentemente, da maioria dos trabalhos que comparam as geometrias calculadas com as cristalográficas apenas para alguns parâmetros geométricos tais como distâncias, ângulos planares e diedros. Optou-se, em superpor e alinhar as estruturas calculadas com a cristalográfica, a fim de calcular o valor da raiz da média do quadrado dos desvios (RMSD) entre os pontos correspondentes de ambas estruturas. Este procedimento foi executado usando o programa VMD [83].

Em outra etapa, sortearam-se quatro estruturas entre os complexos de inclusão da α -CDs, e cinco estruturas dos complexos com β -CDs, criando um subconjunto para avaliar a capacidade dos semiempíricos em relação ao método DFT/B3LYP e DFT/B3LYP-D3. Nesses cálculos usaram-se duas bases pequenas STO-3G e 3-21G e uma base de tamanho modelado 6-31G perfazendo um total 54 cálculos, todos foram feitos com o programa gaussian2009-D. As geometrias obtidas foram comparadas com as estruturas cristalográfica da mesma maneira que a usada para os métodos semiempíricos.

6.2 Resultados

Como o critério de aceitação do RMSD muda de sistema para sistema, por exemplo: (i) RMSD entre 2 e 3 Å é considerado bom para proteína e (ii) RMSD abaixo de 1,0 Å é considerado bom para estudos de Docking. Na Figura 6.2.1 é mostrado quatro imagens da sobreposição de estruturas calculadas com as respectivas experimentais, que geraram RMSD diferentes, variando de 0,5 a 2,0 Å. As imagens A e B, mostram pequenas discrepâncias (os valores de RMSD foram 0,48 Å e 1,03 Å, respectivamente), enquanto que as imagens C e D (o

RMSD foi de 1,51 Å e 1,92 Å, respectivamente) mostram que a posição atômica calculada se afasta bastante de suas posições experimentais quando o RMSD vai aproximando de 2,0 Å. Portanto de agora em diante estruturas com RMSD cerca de 1,0 Å, serão considerados bons, enquanto aquelas estruturas com RMSD nas imediações ou acima de 2,0 Å serão consideradas uma previsão não aceitável

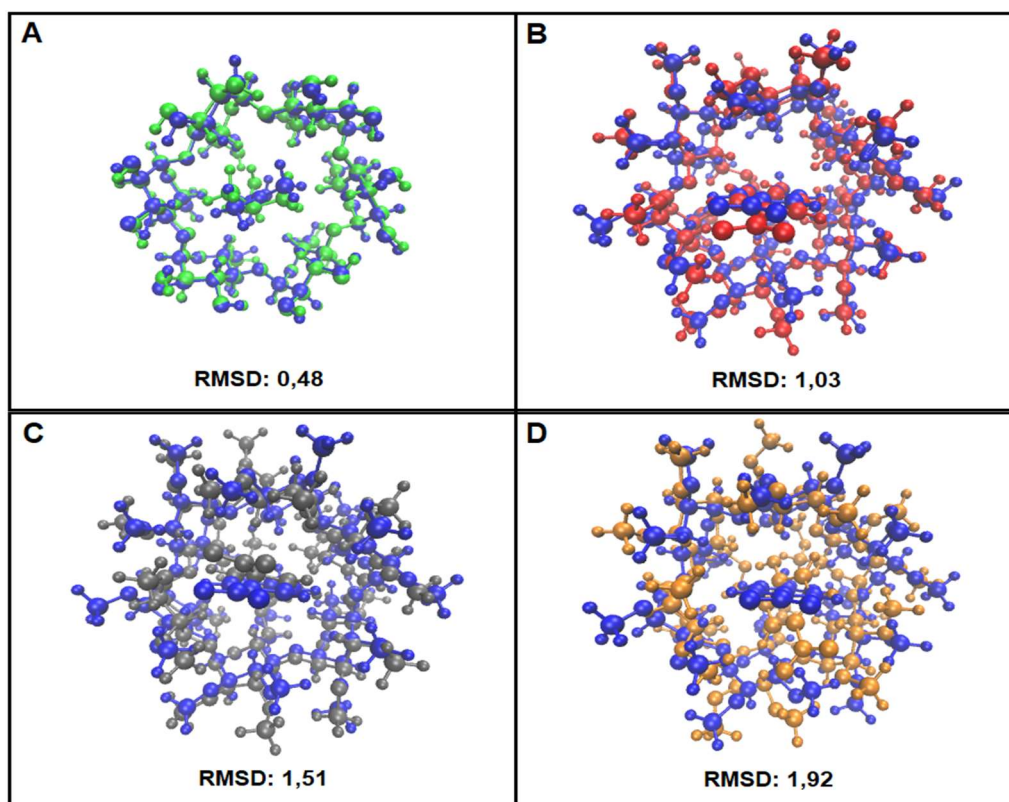


Figura 6.2.1. Valores de RMSD (Å) associados a superposição: A) complexo ACDMFM experimental (azul) e (verde) calculado pelo PM6-DM1, B) complexo BUDKEQ experimental (azul) e calculada pelo AM1, C) complexo BUDKEQ experimental (azul) e (cinza) calculada pelo PM6-D3H4, D) complexo BUDKEQ experimental (azul) e calculada pelo PM6-DH2.

Os resultados são apresentados utilizando gráficos do tipo boxplot, essa ferramenta permite uma visão geral da distribuição dos valores obtidos, exibindo o comportamento do conjunto de dados com relação à dispersão e simetria dos dados. A linha horizontal que divide o boxplot na parte interna do retângulo representa a mediana, enquanto a base e a parte superior da caixa caracterizam o primeiro e terceiro quartil. Cada um está afastado da mediana por um intervalo que engloba um quarto das observações e, dessa forma, o próprio retângulo delimita um intervalo contendo cinquenta por cento dos valores. Os segmentos

de linha verticais ligam a caixa a dois limites que correspondem aos valores de mínimo e máximo do conjunto de dados ou, caso existam valores afastados por mais de 1,5 da altura da caixa, esses são representados por pontos além da caixa, a partir dos quais todos os eventuais valores serão considerados discrepantes. A média aparece na caixa como um ponto de cor azul. No caso em que a média e a mediana são próximos, temos uma distribuição aproximadamente simétrica e quanto mais afastadas, maior a assimetria da distribuição.

A Figura 6.2.2 apresenta a comparação dos valores de RMSD das estruturas dos 14 complexos de inclusão α -CD obtidos com os métodos semiempíricos selecionados nesse trabalho. É visto claramente que os RMSD do RM1, PM6 e PM7 são maiores do que dos demais métodos semiempíricos, AM1 e PM3, esse fato pode ser confirmado devido ao ponto azul que corresponde à média do RMSD para cada um dos métodos. Este resultado caminha na direção oposta às expectativas de que quanto mais recente a parametrização melhores os resultados. O PM3 foi o método que apresentou a menor média 0,5715 Å, o AM1 obteve uma média de 0,6332, enquanto que a média RMSD do RM1, PM6 e PM7 foram 0,7213 Å, 0,8117 Å, e 0,9372 Å, respectivamente. Dentre esses cinco métodos, o PM7 é o único que possui funções de correção de dispersão e como pode ser visto, este é o que apresenta resultados mais heterogêneo.

Ao comparar os RMSD, dos 14 complexos de inclusão α -CD/convidado, apresentados na Figura 6.2.2 para vários métodos semiempíricos, nota-se que os métodos AM1, PM3, os mais antigos dos SQ estudados, apresentam os menores valores de RMSD e a menor variabilidade entre os SQ sem correção de dispersão. É interessante observar que a medida que as novas parametrizações foram ocorrendo a previsão de geometria do sistema estudado foram piorando, o RM1 e o PM6 apresentam medianas, média e variabilidade superiores. O PM7, o primeiro em seu arcabouço a incluir correção de dispersão na construção do método, estranhamente, fornece a pior geometria em média e os seus dados tem uma grande variabilidade, ou seja, a previsão de geometrias é incerta.

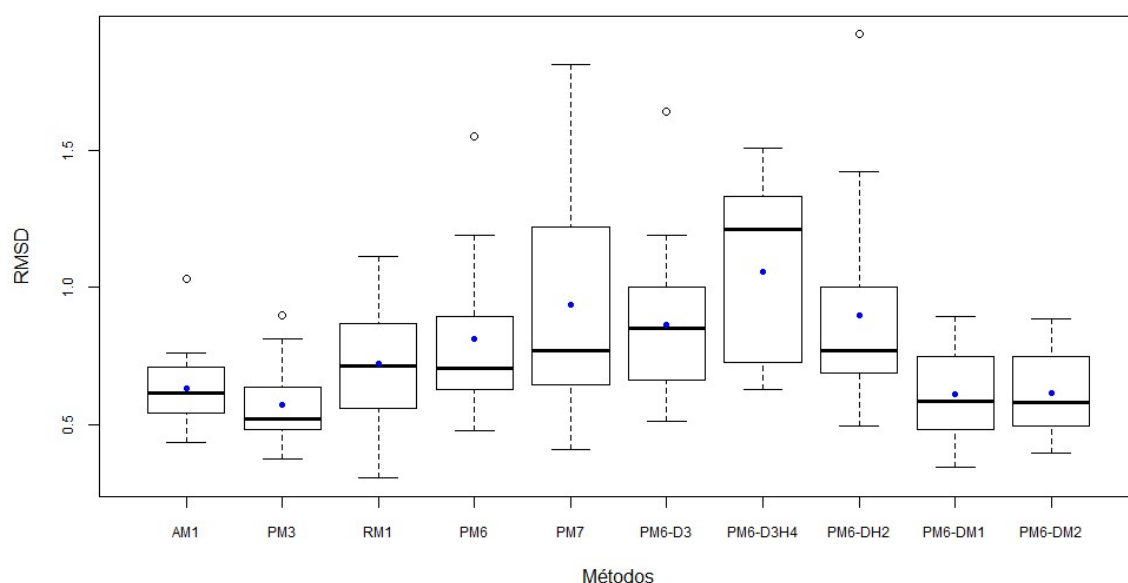


Figura 6.2.2 – Distribuição dos valores de RMSD para os 14 complexos de inclusão α -CD/convidado utilizando os métodos AM1, PM3, RM1, PM6, PM7, PM6-D3, PM6-D3H4, PM6-DH2, PM6-DM1, PM6-DM2.

A inclusão de funções de correção no PM6, mantém resultado bem similares ao PM6 quando observa-se os valores de RMSD, variabilidade e médias, exceto para a correção mais recente o PM6-D3H4, o qual apresenta variabilidade, média e mediana superiores até mesmo que a do PM7. Por outro lado, as correções inclusas neste trabalho ao PM6 (PM6-DM1 e PM6-DM2) têm valores de RMSD similares ao PM3 e AM1. Sendo assim superiores na previsão da geometria frente a todos os métodos derivados do PM6 e do PM7. De fato, somente o PM6-DM1 e PM6-DM2, AM1 e PM3 apresentam 100% dos seus RMSD abaixo de 1,0 Å.

Na Figura 6.2.3 mostra a comparação dos valores de RMSD, para as 29 estruturas dos complexos de inclusão com β -CD, calculados pelos métodos semiempíricos. O comportamento do RMSD, perante os vários SQ, é similar ao visto no caso dos complexos de inclusão com α -CD, com pequenas mudanças. A variabilidade do AM1 e do PM3 aumentou, enquanto que a dos métodos RM1, PM6 e PM7 apresentou uma redução.

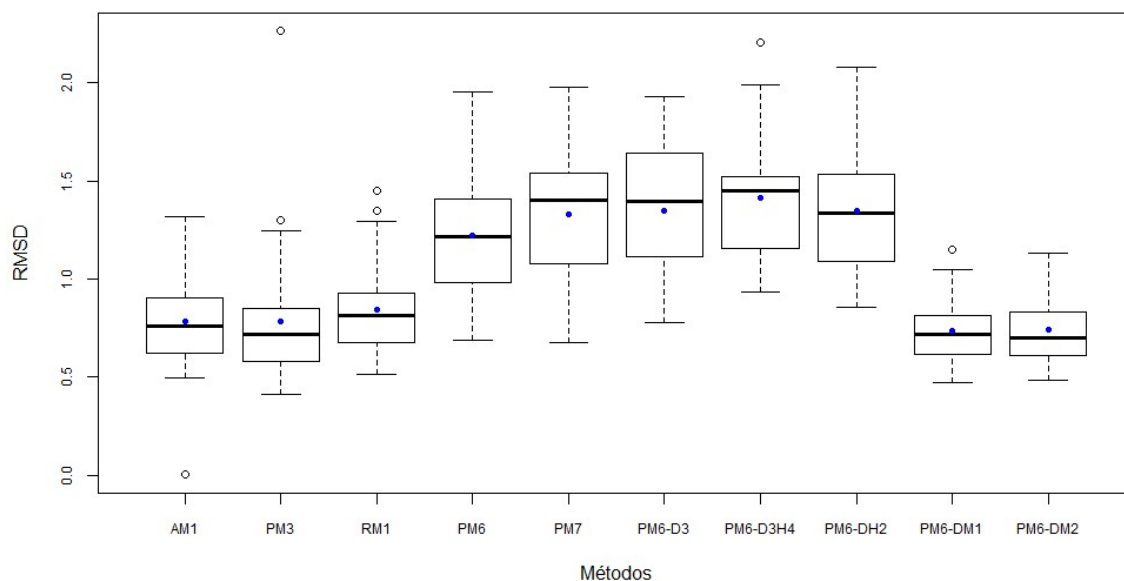


Figura 6.2.3 – Distribuição dos valores de RMSD para os 29 complexos de inclusão β -CD/convidado utilizando os métodos AM1, PM3, RM1, PM6, PM7, PM6-D3, PM6-D3H4, PM6-DH2, PM6-DM1, PM6-DM2.

Dos métodos que não possuem correções o PM6 descreve mais pobremente as estruturas cristalográficas dos complexos de inclusão. Assim como aconteceu para os complexos de inclusão α -CD/convidado, foi visto uma piora dos resultados referentes as geometrias com a evolução dos métodos, ou seja, em vez de termos resultados melhores a partir dos métodos mais novos. O único método que conseguiu aprimorar os resultados do seu precursor foi o PM3, enquanto o RM1, PM6 e PM7 apresentaram descrições cada vez mais imprecisas. Apesar de ter obtido uma média mais baixa do que o AM1, o PM3 entre os métodos foi o que obteve maior RMSD para uma estrutura. Este foi acima de 2,0 Å, enquanto que o menor valor de erro foi conseguido pelo método AM1 no valor de 0,0001 Å. Ambos os extremos são confirmados na Figura 6.2.3 através dos outliers que aparecem para esses dois métodos

Dentre os métodos apresentados no gráfico acima, PM6-DM1 e PM6-DM2 tiveram as menores médias, 0,7364 Å e 0,7432 Å, respectivamente. Também pode ser visto que, esses métodos mostram ser os mais homogêneos em descrever tais estruturas. O método PM6-DM1 apresenta um outlier, porém este valor considerado discrepante diante dos resultados do método, seria perfeitamente razoável comparado aos outros métodos exibidos na Figura 6.2.3.

O método químico quântico mais popular para modelar sistemas moleculares é a teoria do funcional densidade. Assim, decidiu-se avaliar os resultados dos métodos semiempíricos frente ao resultado DFT com o funcional mais popular B3LYP sem e com a adição da função de correção de forças de dispersão D3 formulado por Grimmer [54]. Os resultados dos RMSD para nove estruturas dos complexos de inclusão α -CD e β -CD, estão apresentados na Figura 6.2.4. Nota-se claramente que a previsão de geometria oriunda do DFT com as bases menores (STO-3G, 3-21G) apresentaram RMSD acima de 1,0 Å para quase a totalidade das estruturas consideradas, exceto o 3-21G-D3 e duas estruturas do 3-21G com descrição bem melhor que as outras obtidas por esse método. Ou seja, em geral, as estruturas fornecidas diferem consideravelmente das experimentais. O aumento da base leva a RMSD menores, tal que 75% dos RMSD das bases maiores ficam abaixo de 1,0 Å. Observando a variabilidade e as medianas não é possível identificar uma melhora na previsão da geometria ao incluir correção de dispersão nos cálculos.

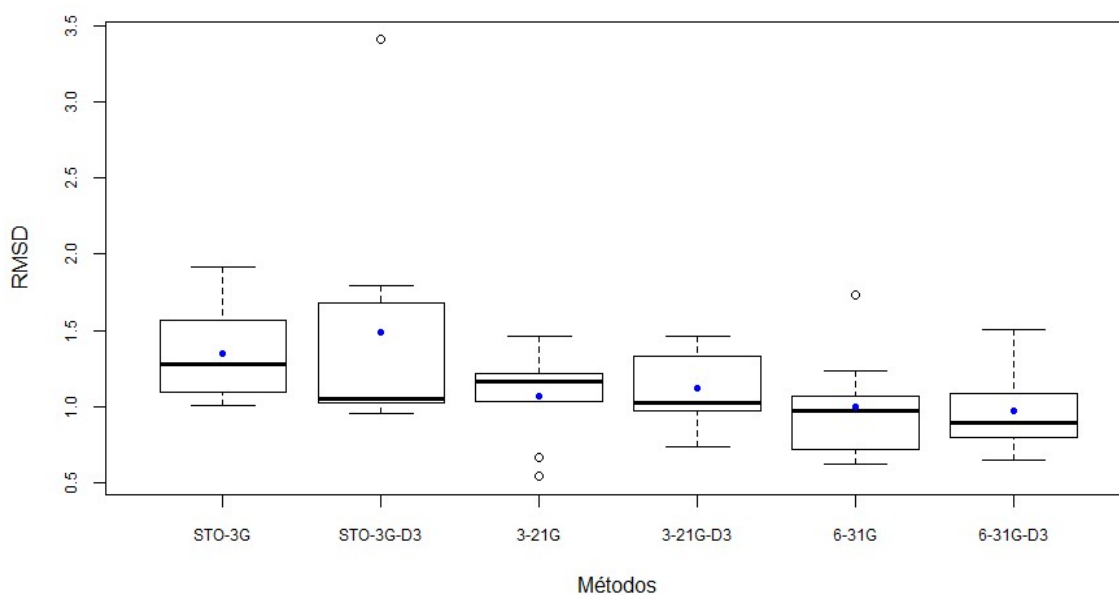


Figura 6.2.4 – Distribuição dos valores de RMSD para 9 complexos de inclusão CD/convidado utilizando a metodologia DFT, com funcional B3LYP, e as bases STO-3G, STO-3G-D3, 3-21G, 3-21G-D3, 6-31G e 6-31G-D3.

Ao compararmos os melhores resultados DFT, obtidos com o funcional B3LYP e com as bases 6-31G e 6-31G-D3, com os resultados dos métodos semiempíricos apresentados na Figura 6.2.5, pode ser observado que estes apresentam comportamento similares ao RM1 e desempenho inferior ao AM1,

PM3, PM6-DM1 e PM6-DM2, os quais mostram menores RMSD e uma baixa variabilidade. Os PM6-DM1, PM6-DM2 em conjunto com o AM1 são os únicos métodos que apresentam não só as melhores médias, mas também a menor variabilidade dos resultados, ou seja, uma melhor previsão das estruturas

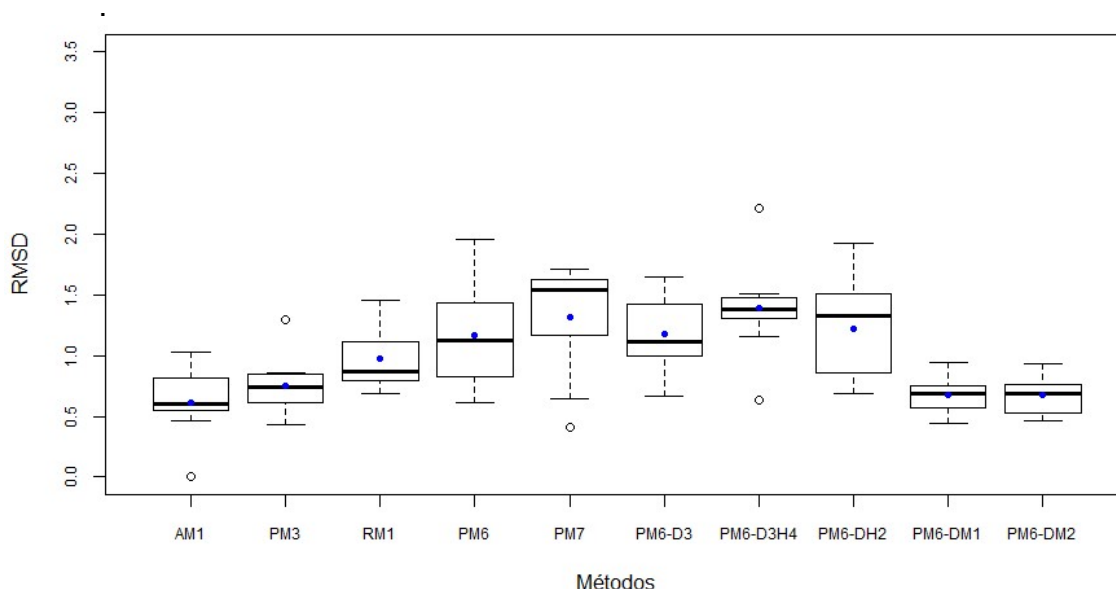


Figura 6.2.5 – Distribuição dos valores de RMSD para 9 complexos de inclusão CD/convidado utilizando os métodos AM1, PM3, RM1, PM6, PM7, PM6-D3, PM6-D3H4, PM6-DH2, PM6-DM1, PM6-DM2.

7 CONCLUSÕES

O estudo aqui apresentado mostra a aplicação das correções DM1 e DM2 aos métodos semiempíricos quânticos RM1 e PM6, em que os parâmetros foram obtidos através das parametrizações realizadas sobre o conjunto treinamento definido no estudo. O método RM1-DM1 mostrou uma melhora significativa da descrição da parte geométrica dos complexos em geral, obtendo os maiores erros para os complexos ligados por interações de dispersão. Apesar de ter melhorado a previsão das energias de dispersão dos complexos, quando comparado ao RM1 e PM6, a função resposta para energia é a maior entre todos os métodos que possuem função de correção de forças de dispersão. Por outro lado, o RM1-DM2 apresentou um progresso maior, do que o obtido pelo RM1-DM1, na descrição das energias dos complexos onde a maior função resposta para a energia foi calculada para os complexos com interação de dispersão. No entanto, o progresso conseguido em descrever as energias dos complexos não

foi visto na reprodução das geometrias, principalmente, para os complexos ligados por interações de dispersão e mistas.

Os métodos PM6-DM1 e PM6-DM2 apresentaram resultados semelhantes com o PM6-D3 e PM6-DH2 para função resposta total do conjunto treinamento. Mas, quando aplicado os parâmetros obtidos no conjunto treinamento ao conjunto teste ficou claro que PM6-DM1 e PM6-DM2 apresentaram a menor função resposta total, devido terem a melhor descrição das funções repostas para centro de massa e diedro, como também por ter melhorado os seus desempenhos na descrição das energias dos complexos para esse conjunto. Ao detalhar o conjunto teste em complexos ligados por ligações de Hidrogênio, dispersão e mistas ficou claro que para todos esses complexos os métodos PM6-DM1 e PM6-DM2 apresentam as menores funções respostas da parte geométrica que pode ser confirmada através do RMSD dos complexos. Com relação ao cálculo da energia de dispersão, os conjuntos que mais contribuem para o aumento da função resposta de energia dos métodos PM6-DM1 e PM6-DM2, são os grupos de complexos de interações mistas e dispersão, sendo o primeiro grupo o que mostra os piores resultados para a descrição da energia por todos os métodos.

No presente estudo foi realizado uma avaliação sistemática abordando a validação de métodos semiempíricos para a previsão de estruturas cristalinas dos complexos de inclusão CD/convidados, de 43 estruturas sendo, 14 com α -CD e 29 com β -CD. Para essa avaliação foram usados os métodos AM1, PM3, PM6, PM6-DH2, PM6-D3, PM6-D3H4 e PM7, além dos métodos PM6-DM1 e PM6-DM2. Os resultados, de modo geral, mostraram que o desenvolvimento de novos métodos semiempíricos levaram não só a um acréscimo do RMSD, como também, um aumento na variabilidade da descrição das estruturas das ciclodextrinas com os convidados, quaisquer que sejam os complexos, α -CD ou β -CD. Surpreendentemente os métodos PM6 e PM7 mostraram os piores resultados, enquanto as melhores previsões de geometria são obtidas pelos métodos AM1 e PM3.

Com relação as α -CDs, a inclusão de funções de correção no PM6 mostrou resultados bem similares aos obtidos pelo PM6 quando se observa os valores de RMSD, variabilidade e médias, exceto para a correção mais recente o PM6-D3H4, o qual apresenta uma alta variabilidade com média e mediana

superiores até mesmo que as do PM7. Os métodos, da literatura, com correção de dispersão não se mostram eficazes para descrever os complexos β -CDs. Entre os métodos com correção de dispersão somente, PM6-DM1 e PM6-DM2 apresentaram bons resultados não só para as α -CDs, como também, na descrição do grupo de β -CDs, apresentando resultados um pouco melhores do que os métodos AM1 e PM3 com relação ao segundo grupo.

A descrição dos 9 complexos, ciclodextrinas/convidado, realizado pelo método DFT, usando o funcional, B3LYP mostrou que ao aumentar a base o resultado da descrição de geometria melhora, sendo que o melhor resultado foi encontrado para o conjunto de base 6-31G. A utilização da função de correção D3 não apresentou um progresso para na reprodução das estruturas. O melhor resultado DFT é similar ao obtido pelo RM1, sendo os métodos AM1, PM6-DM1 e PM6-DM2 os que melhores reproduzem as estruturas cristalográficas das ciclodextrina selecionadas. Assim, consideramos que as correções DM1 e DM2 serão uma ferramenta importante para o estudo de sistemas onde forças fracas são importantes, uma vez que melhoraram a descrição da geometria com uma pequena perda na descrição da energia de dispersão.

8 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Submeter o estudo da avaliação sistemática dos métodos semiempíricos e da metodologia, com o funcional B3LYP, com e sem o uso das correções de forças de dispersão;

Nesse período de confecção e resposta para a avaliação dos métodos, tentar melhorar mais o resultado para os métodos PM6-DM1 e PM6-DM2, principalmente, com relação a parte energética, mas mantendo ou melhorando a descrição dos complexos;

Aplicar as correções de forças de dispersão aos métodos semiempíricos AM1 e PM3, já que estes apresentaram um bom resultado para estruturas maiores que as existentes nos bancos de dados S22 e S66.

9 REFERÊNCIAS

- [1] Laschuk, E. F. Novo Formalismo Semiempírico para Cálculos Químico-Quântico. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- [2] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed.; Wiley: England, 2007.
- [3] Morgon, N. H.; Custodio, R., Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*. **1995**, 18 (1), 44-55.
- [4] Thiel, W., Semiempirical quantum-chemical methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. **2014**, 4 (2), 145-157.
- [5] Coutinho, N. H. M. K., Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. Editora Livraria da Física: 2007.
- [6] Leal, R. C.; Moita Neto, J. M.; Lima, F. d. C. A.; Feitosa, C. M., A Química Quântica na compreensão de teorias de Química Orgânica. *Química Nova*. **2010**, 33, 1211-1215.
- [7] Stewart, J. J. P.; Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method: *Journal of Computational Chemistry*. **1989**, 10 (2), 209-220.
- [8] Rayane, S.; Forest, K.; Comparative semiempirical, ab initio, and density functional theory study on the thermodynamic properties of linear and branched perfluoroalkyl sulfonic acids/sulfonyl fluorides, perfluoroalkyl carboxylic acid/acyl fluorides, and perhydroalkyl sulfonic acids, alkanes, and alcohols. *Journal of Molecular Structure*. **2010**, 941, 107-118.
- [9] Li, L.; Fan, H.; Hu, H., A theoretical study on bond dissociation enthalpies of coal based model compounds. *Fuel*. **2015**, 153, 70-77.
- [10] Santana, d. A. J.; da Silva, D. A.; Machado, d. E. S.; de Almeida, K. J.; Felicíssimo, V. C., Fragmentation dynamics of methane induced by femtosecond laser pulses. *Applied Physics B*. **2016**, 122 (2), 1-5.
- [11] Bigler, D. J.; Peterson, L. W.; Cafiero, M., Effects of implicit solvent and relaxed amino acid side chains on the MP2 and DFT calculations of ligand-protein structure and electronic interaction energies of dopaminergic ligands in the SULT1A3 enzyme active site. *Computational and Theoretical Chemistry*. **2015**, 1051, 79-92.

- [12] Maia, J. D. C.; Urquiza Carvalho, G. A.; Mangueira, C. P., Jr.; Santana, S. R.; Cabral, L. A. F.; Rocha, G. B. GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation*. **2012**, 8, 3072–3081.
- [13] Wu, X.; Koslowski, A.; Thiel, W. Semiempirical Quantum Chemical Calculations Accelerated On a Hybrid Multicore CPU-GPU Computing Platform. *Journal of Chemical Theory and Computation*. **2012**, 8, 2272–2281.
- [14] Giese, T. J.; Huang, M.; Chen, H. Y.; York, D. M. Recent Advances Toward a General Purpose Linear-Scaling Quantum Force Field. *Accounts of Chemical Research*. **2014**, 47, 2812–2820.
- [15] Stewart, J. J. P. Application of Localized Molecular Orbitals to the Solution of Semiempirical Self-Consistent Field Equations. *International Journal of Quantum Chemistry*. **1996**, 58.
- [16] Giese, T. J.; Huang, M.; Chen, H. Y.; York, D. M. Recent Advances Toward a General Purpose Linear-Scaling Quantum Force Field. *Accounts of Chemical Research*. **2014**, 47, 2812–2820.
- [17] Harada, R.; Takano, Y.; Baba, T.; Shigeta, Y. Simple, yet powerful methodologies for conformational sampling of proteins. *Physical chemistry chemical physics*. **2015**, 17, 6155-6173.
- [18] Lindorff-Larsen, K.; Piana, S.; Dror, R. O.; Shaw, D. E. How Fast-Folding Proteins Fold. *Science*. **2011**, 334.
- [19] Karplus, M.; Kuriyan, J. Molecular Dynamics and Protein Function. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **2005**, 102, 6679–6685.
- [20] Dror, R. O.; Dirks, R. M.; Grossman, J. P.; Xu, H. F.; Shaw, D. E. Biomolecular Simulation: A Computational Microscope for Molecular Biology. *Annual Review of Biophysics*. **2012**, 41, 429–452.
- [21] London, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*. **1937**, 33, 8b–26.
- [22] Stone, A. J. The Theory of Intermolecular Forces; Oxford University Press: Oxford, U.K., **1997**.
- [23] Kaplan, I. G. Intermolecular Interactions; J. Wiley & Sons: Chichester, U.K., 2006.

- [24] Grimme, S.; Hansen, A.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C.; Dispersion-Corrected Mena-Field Electronic Structure Methods. *Chemical Reviews*. **2016**, 116, 5105-5154.
- [25] Kollman, P. A.; Allen, L. C. The Theory of Hydrogen Bond. *Chemical Reviews* **1972**, 72 (3), 283-303.
- [26] McNamara, J. P.; Hillier, I. H. Semi-empirical molecular orbital methods including dispersion corrections for the accurate prediction of the full range of intermolecular interactions in biomolecules. *Physical chemistry chemical physics*. **2007**, 9, 2362-2370.
- [27] Morgado, C. A.; McNamara, J. P.; Hillier, I. H.; Burton, N. A.; Vincent, M. A. Density Functional and Semiempirical Molecular Orbital Methods Including dispersion Corrections for the Accurate Description of Noncovalent Interactions Involving Sulfur-Containing Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*. **2007**, 3, 1656-1664.
- [28] Rezac, J.; Fanfrlik, J. i.; Salahub, D.; Hobza, P. Semiempirical Quantum Chemical PM6 Method Augmented by Dispersion and H-Bonding Correction Terms Reliably Describes Various Types of Noncovalent Complexes. *Journal of Chemical Theory Computation*. **2009**, 5, 1749-1760.
- [29] Korth, M.; Piton, M.; Rezac, J.; Hobza, P. A Transferable H-Bonding Correction for Semiempirical Quantum-Chemical Methods. *Journal of Chemical Theory Computation*. **2010**, 6, 344-352.
- [30] Korth, M. Third-Genertion Hydrogen-Bonding Correction for Semiempirical QM Methods and Force Field. *Journal of Chemical Theory and Computation*. **2010**, 6 (12), 3808-3816.
- [31] Rezac, J.; Hobza, P. Advanced Corrections of Hydrogen Bonding and Dispersion for Semiempirical Quantum Mechanical Methods. *Journal of Chemical Theory and Computation*. **2012**, 8, 141-151.
- [32] Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill Book Company: 1970.
- [33] Erich, H. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. *Z. Phys.* **1931**, 70 (3–4), 204–86.
- [34] Erich, H. Quanstentheoretische Beiträge zum Benzolproblem II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. *Z. Phys.* 1931, **72** (5–6), 310–37.

- [35] Erich, H. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III *Z. Phys.* **1932**, 76 (9–10), 628–48.
- [36] Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures. *The Journal of Chemical Physics*. **1965**, 43 (10), S129-S135.
- [37] Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. Approximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap. *The Journal of Chemical Physics*. **1967**, 47 (6), 2026-2033.
- [38] Christensen, A.; Kubar, T.; Cui, Q.; Elstner, M. Semi-Empirical Quantum Mechanical Methods for Noncovalent Interactions for Chemical and Biochemical Applications. *Chemical Reviews*. **2016**, 116, 5301-5337.
- [39] Dewar, M. J. S.; Thiel, W. The MNDO Method. Approximations and Parameters. *Journal of the American Chemical Society*. **1977**, 20, 4899-4907.
- [40] Dewar, M. J. S.; Thiel, W. MNDO Results for Molecules Containing Hydrogen, Carbon, Nitrogen and Oxygen. Approximations and Parameters. *Journal of the American Chemical Society*. **1977**, 20, 4907-4917.
- [41] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model *Journal of the American Chemical Society*. **1985**, 107, 3902–3909.
- [42] Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications. *Journal of Computational Chemistry*. **1989**, 10, 221–264.
- [43] Thiel, W.; Voityuk, A. A. Extension of the MNDO formalism to d orbitals: Integral approximations and preliminary numerical results. *Theoretica Chimica Acta*. **1992**, 81.
- [44] Thiel, W.; Voityuk, A. A. Extension of MNDO to d Orbitals: Parameters and Results for the Second-Row Elements and for the Zinc Group. *Journal of Physical Chemistry*. **1996**, 100.
- [45] Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. RM1: a reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *Journal of Computational Chemistry*. **2006**, 27, 1101- 1111.
- [46] Stewart, J. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. *Journal of Molecular Modeling*. **2007**, 13, 1173–1213.

- [47] Voityuk, A. A.; Rösch, N. AM1/d Parameters for Molybdenum. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2000**, 104, 4089–4094.
- [48] Foster, M. E.; Sohlberg, K. Empirically corrected DFT and semi-empirical methods for non-bonding interactions. *Physical chemistry chemical physics*. **2010**, 12, 307–322.
- [49] Stewart, J. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods VI: More Modifications to the NDDO Approximations and Re-optimization of Parameters. *Journal of Molecular Modeling*. **2013**, 19, 1–32.
- [50] Jurecka, P.; Cerny, J.; Hobza, P.; Salahub, D. R. Density Functional Theory Augmented With an Empirical Dispersion Term. Interaction Energies and Geometries of 80 Noncovalent Complexes Compared With Ab Initio Quantum Mechanics Calculations. *Journal of Computational Chemistry*. **2007**, 28, 555–569.
- [51] Rezac, J.; Hobza, P. Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications. *Chemical Reviews*. **2016**, 5038–5071.
- [52] Grimme, S. Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections. *Journal of Computational Chemistry*. **2004**, 25, 1463–1473.
- [53] Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*. **2006**, 27, 1787–1799.
- [54] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*. **2010**, 132, 154104;
- [55] Strutynski, K.; Melle-Franco, M.; Gomes, J. A. N. F. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2013**, 117, 2844–2853.
- [56] Foster, E. M.; Sohlberg, K. Empirically corrected DFT and semi-empirical methods for non-bonding interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2010**, 12, 307–322.
- [57] Stewart, J. J. P. MOPAC2007; Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, CO, 2007; <http://openmopac.net/Downloads/Downloads.html> (acessado 12/01/2017).

- [58] Jurecka, P.; Spöner, J.; Cerný, J.; Hobza, P. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2006**, 8, 1985-1993.
- [59] Rezac, J.; Riley, K. E.; Hobza, P. S66: A Well-balanced Database of Benchmark Interaction Energies Relevant to Biomolecular Structures. *Journal of Chemical Theory Computation*. **2011**, 7, 2427-2438.
- [60] Ya-Xiang, Y: A Modified BFGS Algorithm for unconstrained optimization. IMA. *Journal of Numerical Analysis*. **1991**, 11, 325-332.
- [61] Junior, A. D.; , Silva, R. S.; Mundim, K. C.; Dardene, L. E. Performance and parameterization of the algorithm simplified generalized simulated annealing. *Genetics and Molecular Biology*. **2004**, 27 (4), 616–622.
- [62] Villiers, A. *Comptes Rendus l'Académie des sciences*. **1891**, 112, 536.
- [63] Szejtli, J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chemical Reviews*. **1998**, 98, 1743-1753.
- [64] Hedges, A. R. Industrial Applications of Cyclodextrins. *Chemical Reviews*. **1998**, 98, 2035-2044.
- [65] Szejtli, J. Utilization of cyclodextrins in industrial products and processes. *Journal of Materials Chemistry*. **1997**, 7, 575-587.
- [66] Ebadi, A.; Rafati, A. A. Preparation of silica mesoporous nanoparticles functionalized with β -cyclodextrin and its application for methylene blue removal. *Journal of Molecular Liquids*. **2015**, 209, 239–245.
- [67] Loftsson, T.; Hreinsdóttir, D.; Masson, M. Evaluation of cyclodextrin solubilization of drugs. *International Journal of Pharmaceutics*. **2005**, 302, 18–28.
- [68] Li, Z.; Chen, S.; Gu, Z.; Chen J.; Wu, J. Alpha- Enzymatic production and food applications. *Trends in Food Science & Technology*. **2014**, 35, 151-160.
- [69] Singh, M.; Sharma, R.; Banerjee, U. C. Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnology Advances*. **2002**, 20, 341–343.
- [70] Crini. G. A review: A history of cyclodextrins. *Chemical Reviews*. **2014**, 114, 10940-10975.
- [71] Lipkowitz, K. B. Applications of computational chemistry to the study of cyclodextrins. *Chemical Reviews*. **1998**, 98, 1829-1873.
- [72] Nagaraju , M.; Sastry, G. N. Theoretical studies on inclusion complexes of cyclodextrins. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2009**, 113, 9533-9542.

- [73] Liu, L.; Guo, Q. X. Use of Quantum Chemical Methods to Study Cyclodextrin Chemistry. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. **2004**, 50, 93-103.
- [74] Castro, E. A.; Barbiric, D. A. J. Current theoretical methods applied to study cyclodextrins and their complexes. *Journal of Argentine Chemical Society*. **2002**, 90, 1-44.
- [75] Li, X. S.; Liu, L.; Mu, T. W.; Guo, Q. X. A Systematic Quantum Chemistry study on cyclodextrins. *Monatshefte für Chemie*. **2000**, 131, 849-855.
- [76] Avakyan, V. G.; Nazarov, V. B.; Alfimov, M. V.; Bagatur'yants, A. A. Structure of guest-host complexes of beta-cyclodextrin with arenes: a quantum-chemical study. *Russian Chemical Bulletin*. **1999**, 48, 1833-1844.
- [77] Anconi, C. P. A.; Nascimento, Jr C. S.; De Almeida, W. B.; Santos, H. F. Theoretical study of covalently bound α -cyclodextrin associations. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2012**, 116, 18958-18964.
- [78] Costa, M. A.S.; Nascimento, Jr C. S.; De Almeida, W. B.; Santos, H. F. Inclusion process of tetracycline in β and γ -cyclodextrins: A theoretical investigation. *Chemical Physics Letters*. **2015**, 626, 80-84.
- [79] Reis, V. S.; Santos, E. S.; Bonsolhos, D. N. F.; Guimarães. L.; Nascimento, Jr C. S.; De Almeida, W. B. *Chemical Physics Letters*. **2017**, 677, 13-18.
- [80] De Sousa, S. M. R.; Guimarães. L.; Ferrari, J. L.; De Almeida, W. B.; Nascimento, Jr C. S. A DFT investigation on the host/guest inclusion of prilocaine into β -cyclodextrin. *Chemical Physics Letters*. **2016**, 652, 123-129.
- [81] Cheng. Y.; Wang, X.; Li, W.; Chang. D. DFT study on the effects of catalysis by β -cyclodextrin in the reaction of p-nitrophenyl acetate. *Journal of Molecular Modeling*. **2017**, 23:21.
- [82] Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallography section B*. **2016**, B72, 171-179.
- [83] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., "VMD - Visual Molecular Dynamics", *Journal of Molecular Graphics*. **1996**, 14, 33-38

10 APÊNDICE

Dados referentes ao estudo de comparação dos conjuntos treinamento e teste para os métodos semiempíricos implementados no MOPAC2016 e das parametrizações dos métodos RM1-DM1, RM1-DM2, PM6-DM1 e PM6-DM2.

Tabela 10.1. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Water_dimer(S22)	2,876	2,909	0,001	-79,661	-80,298	0,406	-3,884	-5,020	1,290
^a Formamide_dimer	3,287	3,229	0,003	0,003	0,000	0,000	-10,831	-15,960	26,307
^a Adenine_thymine_wc	6,203	5,974	0,052	41,914	40,306	2,586	-8,884	-16,370	56,040
^a Water_MeOH_dimer	3,089	3,070	0,000	4,131	2,656	2,176	-4,325	-5,590	1,600
^a MeNH2_Water_dimer	3,244	3,011	0,054	-118,745	-138,284	381,773	-4,537	-7,270	7,469
^a Peptide_MeOH_dimer	3,721	3,887	0,028	-132,018	-122,139	97,595	-5,195	-6,190	0,990
^a Peptide_MeNH2_dimer	4,065	3,907	0,025	-36,170	-35,195	0,951	-4,147	-7,450	10,910
^a Water_Pyridine_dimer	4,518	4,269	0,062	89,993	94,329	18,801	-3,980	-6,860	8,294
^a MeOH_Pyridine_dimer	4,688	4,467	0,049	-40,045	-11,731	801,683	-3,183	-7,410	17,868
^a AcOH_Uracil_dimer	5,109	5,013	0,009	-0,247	-0,293	0,002	-11,130	-19,490	69,890
^a Pyridine_Ethyne_dimer	5,523	5,304	0,048	-3,351	-3,705	0,125	-1,409	-3,990	6,662
^b Pyrazine_dimer	3,582	3,479	0,011	77,393	78,728	1,782	-1,986	-4,420	5,924
^b Benzene_dimer_c2h	3,984	3,765	0,048	109,102	107,261	3,389	0,027	-2,730	7,601
^b Indole_benzene_stack	4,976	3,498	2,184	26,243	14,403	140,186	-1,347	-8,120	45,874
^b Adenine_thymine_stack	3,345	3,172	0,030	26,481	31,564	25,837	-5,155	-12,230	50,056
^b Neopentane_Pentane_dimer	4,534	4,535	0,000	14,242	14,507	0,070	-0,712	-2,610	3,602

Continuação da Tabela 10.1

^b Neopentane_dimer	5,256	5,257	0,000	-17,383	-17,191	0,037	-0,573	-1,780	1,457
^b Cyclopentan_Neopentane_dimer	4,644	4,670	0,001	-153,688	-148,235	29,735	-0,713	-2,400	2,846
^b Cyclopentane_dimer	4,264	4,231	0,001	96,142	82,473	186,842	-0,233	-3,000	7,656
^b Uracil_Pentane_dimer	3,487	3,539	0,003	16,057	14,977	1,166	-1,784	-4,850	9,400
^b Ethyne_Pentane_dimer	3,621	3,644	0,001	-132,175	-132,698	0,274	-0,297	-1,750	2,111
^b Pentane_AcNH2_dimer	3,421	3,566	0,021	9,846	13,605	14,130	-1,729	-3,530	3,244
^b Benzene_AcOH_dimer	3,900	3,792	0,012	175,898	171,121	22,820	-1,963	-3,800	3,375
^b Benzene_Pyridine $\pi\pi$ _dimer	3,781	3,777	0,000	8,217	8,968	0,564	-0,543	-3,440	8,393
^c Benzene_water_dimer	3,275	3,380	0,011	155,526	156,900	1,888	-2,318	-3,280	0,925
^c Benzene_ammonia_dimer	3,408	3,560	0,023	-37,095	-25,270	139,831	-1,624	-2,350	0,527
^c Benzene_HCN	3,951	3,950	0,000	61,815	61,823	0,000	-1,988	-4,460	6,111
^c Benzene_dimer_c2v	4,914	4,909	0,000	-85,049	-85,019	0,001	-0,774	-2,740	3,865
^c Uracil_Uracil $\pi\pi$ _dimer	3,314	3,144	0,029	165,256	164,592	0,441	-4,199	-9,830	31,708
^c MeNH2_MeOH_dimer	3,429	3,506	0,006	-27,051	-19,133	62,695	-2,537	-3,060	0,274
^c EthyneTS_dimer	4,363	4,365	0,000	-179,636	-179,601	0,001	-0,400	-1,520	1,254
^c Benzene_AcOH_dimer	4,176	4,131	0,002	148,056	148,113	0,003	-2,686	-4,710	4,097
^c Benzene_Peptide_dimer	4,153	4,113	0,002	101,267	112,434	124,702	-2,377	-5,280	8,427
^c MeNH2_Pyridine_dimer	3,856	3,722	0,018	105,785	114,645	78,500	-1,744	-3,970	4,955

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.2. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método RM1.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Water_dimer(S22)	2,867	2,909	0,002	-80,229	-80,298	0,005	-0,897	-5,020	16,999
^a Formamide_dimer	3,169	3,229	0,004	0,011	0,000	0,000	-4,147	-15,960	139,547
^a Adenine_thymine_wc	5,886	5,974	0,008	41,376	40,306	1,145	-9,232	-16,370	50,951
^a Water_MeOH_dimer	3,072	3,070	0,000	3,384	2,656	0,530	-0,513	-5,590	25,776
^a MeNH2_Water_dimer	3,021	3,011	0,000	-126,228	-138,284	145,347	-2,893	-7,270	19,158
^a Peptide_MeOH_dimer	4,253	3,887	0,134	-117,617	-122,139	20,448	-1,817	-6,190	19,123
^a Peptide_MeNH2_dimer	3,783	3,907	0,015	-39,724	-35,195	20,512	-3,697	-7,450	14,085
^a Water_Pyridine_dimer	4,071	4,269	0,039	93,667	94,329	0,438	-2,171	-6,860	21,987
^a MeOH_Pyridine_dimer	4,342	4,467	0,016	-4,316	-11,731	54,982	-2,068	-7,410	28,537
^a AcOH_Uracil_dimer	4,970	5,013	0,002	-0,271	-0,293	0,000	-7,055	-19,490	154,629
^a Pyridine_Ethyne_dimer	5,701	5,304	0,158	-4,151	-3,705	0,199	-0,975	-3,990	9,090
^b Pyrazine_dimer	4,422	3,479	0,889	80,572	78,728	3,400	-0,523	-4,420	15,187
^b Benzene_dimer_c2h	5,160	3,765	1,946	117,592	107,261	106,730	0,119	-2,730	8,117
^b Indole_benzene_stack	5,907	3,498	5,803	21,428	14,403	49,351	0,079	-8,120	67,224
^b adenine_thymine_stack	4,372	3,172	1,440	32,001	31,564	0,191	-1,437	-12,230	116,489
^b Neopentane_Pentane_dimer	4,692	4,535	0,025	16,206	14,507	2,887	-0,629	-2,610	3,924
^b Neopentane_dimer	5,260	5,257	0,000	-17,464	-17,191	0,075	-0,566	-1,780	1,474
^b Cyclopentan_Neopentane_dimer	4,748	4,670	0,006	-152,137	-148,235	15,226	-0,559	-2,400	3,389
^b Cyclopentane_dimer	4,482	4,231	0,063	100,808	82,473	336,172	-0,478	-3,000	6,360
^b Uracil_Pentane_dimer	4,952	3,539	1,997	22,298	14,977	53,597	-0,062	-4,850	22,925
^b Ethyne_Pentane_dimer	3,702	3,644	0,003	-133,035	-132,698	0,114	0,140	-1,750	3,572
^b Pentane_AcNH2_dimer	4,349	3,566	0,613	20,522	13,605	47,845	-0,127	-3,530	11,580
^b Benzene_AcOH_dimer	4,300	3,792	0,258	188,857	171,121	314,566	-0,367	-3,800	11,785

Continuação da Tabela 10.2

^b Benzene_Pyridine $\pi\pi$ _dimer	4,826	3,777	1,100	8,350	8,968	0,382	-0,015	-3,440	11,731
^c Benzene_water_dimer	3,380	3,380	0,000	157,125	156,900	0,051	-1,117	-3,280	4,679
^c Benzene_ammonia_dimer	3,528	3,560	0,001	-25,523	-25,270	0,064	-0,641	-2,350	2,921
^c Benzene_HCN	4,090	3,950	0,020	61,727	61,823	0,009	-1,288	-4,460	10,062
^c Benzene_dimer_c2v	5,048	4,909	0,019	-85,071	-85,019	0,003	-0,294	-2,740	5,983
^c Uracil_Uracil $\pi\pi$ _dimer	6,173	3,144	9,175	165,426	164,592	0,696	-3,173	-9,830	44,316
^c MeNH ₂ _MeOH_dimer	3,738	3,506	0,054	-31,007	-19,133	140,992	-0,860	-3,060	4,840
^c EthyneTS_dimer	4,363	4,365	0,000	-179,645	-179,601	0,002	-0,443	-1,520	1,160
^c Benzene_AcOH_dimer	4,295	4,131	0,027	148,319	148,113	0,042	-1,192	-4,710	12,376
^c Benzene_Peptide_dimer	4,297	4,113	0,034	113,886	112,434	2,108	-0,978	-5,280	18,507
^c MeNH ₂ _Pyridine_dimer	3,982	3,722	0,068	105,855	114,645	77,264	-0,441	-3,970	12,454

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.3. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6-DH2.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Water_dimer(S22)	2,890	2,909	0,000	-79,846	-80,298	0,204	-4,891	-5,020	0,017
^a Formamide_dimer	3,285	3,229	0,003	0,038	0,000	0,001	-14,115	-15,960	3,404
^a Adenine_thymine_wc	6,072	5,974	0,010	41,212	40,306	0,821	-16,504	-16,370	0,018
^a Water_MeOH_dimer	3,017	3,070	0,003	5,352	2,656	7,268	-7,279	-5,590	2,853
^a MeNH2_Water_dimer	3,228	3,011	0,047	-123,706	-138,284	212,518	-6,790	-7,270	0,230
^a Peptide_MeOH_dimer	3,812	3,887	0,006	-77,310	-122,139	2009,639	-7,026	-6,190	0,699
^a Peptide_MeNH2_dimer	3,994	3,907	0,008	-35,968	-35,195	0,598	-6,676	-7,450	0,599
^a Water_Pyridine_dimer	4,472	4,269	0,041	90,908	94,329	11,703	-5,317	-6,860	2,381
^a MeOH_Pyridine_dimer	4,651	4,467	0,034	-37,174	-11,731	647,346	-4,828	-7,410	6,667
^a AcOH_Uracil_dimer	5,076	5,013	0,004	-0,239	-0,293	0,003	-19,397	-19,490	0,009
^a Pyridine_Ethyne_dimer	5,502	5,304	0,039	-3,420	-3,705	0,081	-1,888	-3,990	4,418
^b Pyrazine_dimer	3,374	3,479	0,011	70,359	78,728	70,040	-5,728	-4,420	1,711
^b Benzene_dimer_c2h	3,766	3,765	0,000	107,334	107,261	0,005	-3,536	-2,730	0,650
^b Indole_benzene_stack	3,567	3,498	0,005	16,819	14,403	5,837	-4,945	-8,120	10,081
^b adenine_thymine_stack	3,275	3,172	0,011	26,139	31,564	29,431	-11,612	-12,230	0,382
^b Neopentane_Pentane_dimer	4,532	4,535	0,000	14,236	14,507	0,073	-2,502	-2,610	0,012
^b Neopentane_dimer	5,255	5,257	0,000	-17,385	-17,191	0,038	-2,007	-1,780	0,052
^b Cyclopentan_Neopentane_dimer	4,366	4,670	0,092	-153,088	-148,235	23,552	-2,667	-2,400	0,071
^b Cyclopentane_dimer	4,199	4,231	0,001	93,713	82,473	126,338	-2,127	-3,000	0,762
^b Uracil_Pentane_dimer	3,421	3,539	0,014	15,511	14,977	0,285	-5,048	-4,850	0,039
^b Ethyne_Pentane_dimer	3,538	3,644	0,011	-132,048	-132,698	0,423	-1,529	-1,750	0,049
^b Pentane_AcNH2_dimer	3,399	3,566	0,028	14,324	13,605	0,517	-3,840	-3,530	0,096
^b Benzene_AcOH_dimer	3,706	3,792	0,007	169,810	171,121	1,719	-3,868	-3,800	0,005

Continuação da Tabela 10.3

^b Benzene_Pyridine $\pi\pi$ _dimer	3,686	3,777	0,008	8,394	8,968	0,329	-4,160	-3,440	0,518
^c Benzene_water_dimer	3,250	3,380	0,017	156,875	156,900	0,001	-3,261	-3,280	0,000
^c Benzene_ammonia_dimer	3,361	3,560	0,040	-32,365	-25,270	50,339	-2,763	-2,350	0,171
^c Benzene_HCN	3,949	3,950	0,000	61,815	61,823	0,000	-2,991	-4,460	2,158
^c Benzene_dimer_c2v	4,901	4,909	0,000	-85,046	-85,019	0,001	-2,606	-2,740	0,018
^c Uracil_Uracil $\pi\pi$ _dimer	3,260	3,144	0,013	165,141	164,592	0,301	-8,988	-9,830	0,709
^c MeNH ₂ _MeOH_dimer	3,413	3,506	0,009	-22,100	-19,133	8,803	-4,505	-3,060	2,088
^c EthyneTS_dimer	4,361	4,365	0,000	-179,639	-179,601	0,001	-0,735	-1,520	0,616
^c Benzene_AcOH_dimer	4,004	4,131	0,016	147,520	148,113	0,352	-4,332	-4,710	0,143
^c Benzene_Peptide_dimer	4,059	4,113	0,003	105,172	112,434	52,737	-4,743	-5,280	0,288
^c MeNH ₂ _Pyridine_dimer	3,834	3,722	0,013	106,070	114,645	73,531	-3,264	-3,970	0,498

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.4. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6-D3.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Water_dimer(S22)	2,787	2,909	0,015	-79,818	-80,298	0,230	-6,154	-5,020	1,286
^a Formamide_dimer	3,233	3,229	0,000	0,003	0,000	0,000	-16,657	-15,960	0,486
^a Adenine_thymine_wc	6,084	5,974	0,012	41,065	40,306	0,576	-15,067	-16,370	1,698
^a Water_MeOH_dimer	3,008	3,070	0,004	3,906	2,656	1,563	-6,872	-5,590	1,644
^a MeNH2_Water_dimer	3,144	3,011	0,018	-123,877	-138,284	207,562	-6,609	-7,270	0,437
^a Peptide_MeOH_dimer	3,734	3,887	0,023	-149,981	-122,139	775,177	-7,986	-6,190	3,226
^a Peptide_MeNH2_dimer	4,007	3,907	0,010	-35,893	-35,195	0,487	-6,600	-7,450	0,723
^a Water_Pyridine_dimer	4,388	4,269	0,014	91,944	94,329	5,688	-5,853	-6,860	1,014
^a MeOH_Pyridine_dimer	4,601	4,467	0,018	-30,576	-11,731	355,134	-5,263	-7,410	4,610
^a AcOH_Uracil_dimer	5,058	5,013	0,002	-0,286	-0,293	0,000	-17,271	-19,490	4,924
^a Pyridine_Ethyne_dimer	5,522	5,304	0,048	-3,631	-3,705	0,005	-1,931	-3,990	4,239
^b Pyrazine_dimer	3,514	3,479	0,001	77,916	78,728	0,659	-4,873	-4,420	0,205
^b Benzene_dimer_c2h	3,796	3,765	0,001	107,578	107,261	0,100	-2,696	-2,730	0,001
^b Indole_benzene_stack	3,545	3,498	0,002	15,598	14,403	1,428	-3,853	-8,120	18,207
^b adenine_thymine_stack	3,263	3,172	0,008	30,885	31,564	0,461	-10,485	-12,230	3,045
^b Neopentane_Pentane_dimer	4,534	4,535	0,000	14,243	14,507	0,070	-3,160	-2,610	0,303
^b Neopentane_dimer	5,256	5,257	0,000	-17,384	-17,191	0,037	-2,330	-1,780	0,303
^b Cyclopentan_Neopentane_dimer	4,636	4,670	0,001	-153,733	-148,235	30,228	-3,001	-2,400	0,361
^b Cyclopentane_dimer	4,254	4,231	0,001	94,749	82,473	150,700	-2,699	-3,000	0,091
^b Uracil_Pentane_dimer	3,511	3,539	0,001	16,109	14,977	1,281	-5,722	-4,850	0,760
^b Ethyne_Pentane_dimer	3,624	3,644	0,000	-132,200	-132,698	0,248	-1,653	-1,750	0,009
^b Pentane_AcNH2_dimer	3,419	3,566	0,022	10,112	13,605	12,201	-4,753	-3,530	1,496
^b Benzene_AcOH_dimer	3,788	3,792	0,000	174,038	171,121	8,509	-4,302	-3,800	0,252

Continuação da Tabela 10.4

^b Benzene_Pyridine $\pi\pi$ _dimer	3,783	3,777	0,000	8,214	8,968	0,569	-3,183	-3,440	0,066
^c Benzene_water_dimer	3,359	3,380	0,000	157,048	156,900	0,022	-3,397	-3,280	0,014
^c Benzene_ammonia_dimer	3,544	3,560	0,000	-25,503	-25,270	0,054	-2,702	-2,350	0,124
^c Benzene_HCN	3,952	3,950	0,000	61,801	61,823	0,000	-3,434	-4,460	1,053
^c Benzene_dimer_c2v	4,928	4,909	0,000	-85,045	-85,019	0,001	-2,699	-2,740	0,002
^c Uracil_Uracil $\pi\pi$ _dimer	3,193	3,144	0,002	165,792	164,592	1,440	-8,940	-9,830	0,792
^c MeNH ₂ _MeOH_dimer	3,390	3,506	0,013	-18,338	-19,133	0,632	-5,049	-3,060	3,956
^c EthyneTS_dimer	4,364	4,365	0,000	-179,636	-179,601	0,001	-0,886	-1,520	0,402
^c Benzene_AcOH_dimer	4,178	4,131	0,002	148,047	148,113	0,004	-4,408	-4,710	0,091
^c Benzene_Peptide_dimer	4,177	4,113	0,004	110,549	112,434	3,553	-4,678	-5,280	0,362
^c MeNH ₂ _Pyridine_dimer	3,811	3,722	0,008	102,526	114,645	146,870	-3,912	-3,970	0,003

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.5. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6-D3H4.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Water_dimer(S22)	2,888	2,909	0,000	-78,958	-80,298	1,796	-5,015	-5,020	0,000
^a Formamide_dimer	3,295	3,229	0,004	-0,010	0,000	0,000	-15,859	-15,960	0,010
^a Adenine_thymine_wc	6,116	5,974	0,020	41,132	40,306	0,682	-15,367	-16,370	1,006
^a Water_MeOH_dimer	3,083	3,070	0,000	5,310	2,656	7,044	-5,734	-5,590	0,021
^a MeNH2_Water_dimer	3,215	3,011	0,042	-124,565	-138,284	188,211	-8,113	-7,270	0,711
^a Peptide_MeOH_dimer	3,673	3,887	0,046	-125,415	-122,139	10,732	-7,513	-6,190	1,750
^a Peptide_MeNH2_dimer	4,013	3,907	0,011	-33,827	-35,195	1,871	-7,368	-7,450	0,007
^a Water_Pyridine_dimer	4,471	4,269	0,041	91,506	94,329	7,969	-7,590	-6,860	0,533
^a MeOH_Pyridine_dimer	4,641	4,467	0,030	-38,953	-11,731	741,037	-7,086	-7,410	0,105
^a AcOH_Uracil_dimer	5,086	5,013	0,005	-0,071	-0,293	0,049	-17,276	-19,490	4,902
^a Pyridine_Ethyne_dimer	5,481	5,304	0,031	-3,509	-3,705	0,038	-1,947	-3,990	4,174
^b Pyrazine_dimer	3,494	3,479	0,000	76,853	78,728	3,516	-4,985	-4,420	0,319
^b Benzene_dimer_c2h	3,768	3,765	0,000	107,281	107,261	0,000	-2,906	-2,730	0,031
^b Indole_benzene_stack	3,803	3,498	0,093	23,999	14,403	92,083	-4,254	-8,120	14,946
^b adenine_thymine_stack	3,268	3,172	0,009	27,296	31,564	18,216	-10,767	-12,230	2,140
^b Neopentane_Pentane_dimer	4,537	4,535	0,000	13,179	14,507	1,764	-2,513	-2,610	0,009
^b Neopentane_dimer	5,256	5,257	0,000	-17,290	-17,191	0,010	-2,035	-1,780	0,065
^b Cyclopentan_Neopentane_dimer	4,688	4,670	0,000	-156,184	-148,235	63,187	-2,667	-2,400	0,071
^b Cyclopentane_dimer	4,217	4,231	0,000	42,695	82,473	1582,289	-2,817	-3,000	0,033
^b Uracil_Pentane_dimer	3,534	3,539	0,000	16,535	14,977	2,427	-5,416	-4,850	0,320
^b Ethyne_Pentane_dimer	3,621	3,644	0,001	-131,709	-132,698	0,978	-1,821	-1,750	0,005
^b Pentane_AcNH2_dimer	3,523	3,566	0,002	-1,288	13,605	221,801	-4,118	-3,530	0,346

Continuação da Tabela 10.5

^b Benzene_AcOH_dimer	3,698	3,792	0,009	166,843	171,121	18,301	-3,886	-3,800	0,007
^b Benzene_Pyridine $\pi\pi$ _dimer	3,691	3,777	0,007	7,644	8,968	1,753	-3,563	-3,440	0,015
^c Benzene_water_dimer	3,105	3,380	0,076	173,193	156,900	265,462	-3,782	-3,280	0,252
^c Benzene_ammonia_dimer	3,156	3,560	0,163	-87,072	-25,270	3819,487	-3,437	-2,350	1,182
^c Benzene_HCN	4,051	3,950	0,010	61,637	61,823	0,035	-2,898	-4,460	2,440
^c Benzene_dimer_c2v	4,910	4,909	0,000	-85,059	-85,019	0,002	-2,409	-2,740	0,110
^c Uracil_Uracil $\pi\pi$ _dimer	3,238	3,144	0,009	165,672	164,592	1,166	-8,428	-9,830	1,966
^c MeNH ₂ _MeOH_dimer	3,422	3,506	0,007	-28,694	-19,133	91,413	-4,495	-3,060	2,059
^c EthyneTS_dimer	4,365	4,365	0,000	-179,636	-179,601	0,001	-0,757	-1,520	0,582
^c Benzene_AcOH_dimer	4,019	4,131	0,013	147,455	148,113	0,433	-4,391	-4,710	0,102
^c Benzene_Peptide_dimer	4,101	4,113	0,000	111,823	112,434	0,373	-4,667	-5,280	0,376
^c MeNH ₂ _Pyridine_dimer	3,820	3,722	0,010	102,800	114,645	140,304	-4,872	-3,970	0,814

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.6. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM7.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Water_dimer(S22)	2,907	2,909	0,000	-80,178	-80,298	0,014	-4,894	-5,020	0,016
^a Formamide_dimer	3,311	3,229	0,007	0,677	0,000	0,458	-15,142	-15,960	0,669
^a Adenine_thymine_wc	6,150	5,974	0,031	42,555	40,306	5,058	-17,352	-16,370	0,964
^a Water_MeOH_dimer	2,934	3,070	0,018	14,645	2,656	143,736	-6,883	-5,590	1,672
^a MeNH2_Water_dimer	3,156	3,011	0,021	-122,830	-138,284	238,826	-7,131	-7,270	0,019
^a Peptide_MeOH_dimer	3,944	3,887	0,003	-122,769	-122,139	0,397	-6,510	-6,190	0,102
^a Peptide_MeNH2_dimer	3,986	3,907	0,006	-37,312	-35,195	4,482	-9,022	-7,450	2,471
^a Water_Pyridine_dimer	4,397	4,269	0,016	91,696	94,329	6,933	-6,638	-6,860	0,049
^a MeOH_Pyridine_dimer	4,599	4,467	0,017	-30,619	-11,731	356,757	-6,141	-7,410	1,610
^a AcOH_Uracil_dimer	5,001	5,013	0,000	-4,748	-0,293	19,847	-17,468	-19,490	4,088
^a Pyridine_Ethyne_dimer	5,480	5,304	0,031	-4,141	-3,705	0,190	-1,886	-3,990	4,427
^b Pyrazine_dimer	3,533	3,479	0,003	68,535	78,728	103,897	-6,727	-4,420	5,322
^b Benzene_dimer_c2h	3,988	3,765	0,050	113,805	107,261	42,824	-4,535	-2,730	3,258
^b Indole_benzene_stack	3,749	3,498	0,063	16,188	14,403	3,186	-6,279	-8,120	3,389
^b adenine_thymine_stack	3,396	3,172	0,050	25,886	31,564	32,240	-11,420	-12,230	0,656
^b Neopentane_Pentane_dimer	4,528	4,535	0,000	14,011	14,507	0,246	-3,497	-2,610	0,787
^b Neopentane_dimer	5,254	5,257	0,000	-17,326	-17,191	0,018	-2,793	-1,780	1,026
^b Cyclopentan_Neopentane_dimer	4,419	4,670	0,063	-149,489	-148,235	1,573	-3,637	-2,400	1,530
^b Cyclopentane_dimer	4,210	4,231	0,000	92,223	82,473	95,063	-3,305	-3,000	0,093
^b Uracil_Pentane_dimer	3,520	3,539	0,000	15,887	14,977	0,828	-5,141	-4,850	0,085
^b Ethyne_Pentane_dimer	3,638	3,644	0,000	-132,592	-132,698	0,011	-1,674	-1,750	0,006
^b Pentane_AcNH2_dimer	3,496	3,566	0,005	14,646	13,605	1,084	-3,472	-3,530	0,003
^b Benzene_AcOH_dimer	3,883	3,792	0,008	177,581	171,121	41,732	-3,743	-3,800	0,003

Continuação da Tabela 10.6

^b Benzene_Pyridine $\pi\pi$ _dimer	3,906	3,777	0,017	7,892	8,968	1,158	-5,014	-3,440	2,477
^c Benzene_water_dimer	3,285	3,380	0,009	153,962	156,900	8,632	-2,826	-3,280	0,206
^c Benzene_ammonia_dimer	3,536	3,560	0,001	-25,814	-25,270	0,296	-2,831	-2,350	0,231
^c Benzene_HCN	3,941	3,950	0,000	61,815	61,823	0,000	-3,023	-4,460	2,065
^c Benzene_dimer_c2v	4,902	4,909	0,000	-85,062	-85,019	0,002	-3,314	-2,740	0,329
^c Uracil_Uracil $\pi\pi$ _dimer	3,402	3,144	0,067	166,331	164,592	3,024	-8,392	-9,830	2,068
^c MeNH ₂ _MeOH_dimer	3,489	3,506	0,000	-24,637	-19,133	30,294	-4,979	-3,060	3,683
^c EthyneTS_dimer	4,361	4,365	0,000	-179,630	-179,601	0,001	-0,748	-1,520	0,596
^c Benzene_AcOH_dimer	4,133	4,131	0,000	148,100	148,113	0,000	-4,074	-4,710	0,404
^c Benzene_Peptide_dimer	4,098	4,113	0,000	109,260	112,434	10,074	-5,514	-5,280	0,055
^c MeNH ₂ _Pyridine_dimer	4,448	3,722	0,527	59,900	114,645	2997,015	-5,576	-3,970	2,579

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.7. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método RM1-DM1.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Water_dimer(S22)	3,001	2,909	0,008	-96,152	-80,298	251,349	-4,789	-5,020	0,053
^a Formamide_dimer	3,166	3,229	0,004	0,029	0,028	0,000	-12,149	-15,960	14,524
^a Adenine_thymine_wc	5,886	5,974	0,008	41,413	40,306	1,225	-19,474	-16,370	9,635
^a Water_MeOH_dimer	3,070	3,070	0,000	2,656	2,656	0,000	-4,679	-5,590	0,830
^a MeNH2_Water_dimer	3,025	3,011	0,000	-125,775	-138,284	156,475	-7,285	-7,270	0,000
^a Peptide_MeOH_dimer	3,887	3,887	0,000	-122,139	-122,139	0,000	-4,282	-6,190	3,640
^a Peptide_MeNH2_dimer	3,907	3,907	0,000	-35,195	-35,195	0,000	-4,977	-7,450	6,116
^a Water_Pyridine_dimer	5,000	5,013	0,000	0,371	-0,293	0,441	-19,510	-19,490	0,000
^a MeOH_Pyridine_dimer	5,312	5,304	0,000	-3,033	-3,705	0,452	-2,755	-3,990	1,525
^a AcOH_Uracil_dimer	4,972	5,013	0,002	-0,225	-0,293	0,005	-19,341	-19,490	0,022
^a Pyridine_Ethyne_dimer	5,699	5,304	0,156	-4,213	-3,705	0,258	-1,789	-3,990	4,844
^b Pyrazine_dimer	3,483	3,479	0,000	78,428	78,728	0,090	-2,835	-4,420	2,512
^b Benzene_dimer_c2h	3,765	3,765	0,000	107,261	107,261	0,000	-7,294	-2,730	20,830
^b Indole_benzene_stack	3,498	3,498	0,000	14,401	14,403	0,000	-8,201	-8,120	0,007
^b adenine_thymine_stack	4,069	3,172	0,805	29,483	31,564	4,331	-6,439	-12,230	33,536
^b Neopentane_Pentane_dimer	4,535	4,535	0,000	14,507	14,507	0,000	-1,200	-2,610	1,988
^b Neopentane_dimer	5,257	5,257	0,000	-17,191	-17,191	0,000	-3,334	-1,780	2,415
^b Cyclopentan_Neopentane_dimer	4,670	4,670	0,000	-148,235	-148,235	0,000	-4,284	-2,400	3,549
^b Cyclopentane_dimer	4,231	4,231	0,000	82,473	82,473	0,000	-5,163	-3,000	4,679
^b Uracil_Pentane_dimer	3,548	3,539	0,000	14,899	14,977	0,006	-9,444	-4,850	21,105
^b Ethyne_Pentane_dimer	3,647	3,644	0,000	-132,480	-132,698	0,048	-2,688	-1,750	0,880
^b Pentane_AcNH2_dimer	3,566	3,566	0,000	13,605	13,605	0,000	-0,361	-3,530	10,043
^b Benzene_AcOH_dimer	3,792	3,792	0,000	171,121	171,121	0,000	-6,831	-3,800	9,187

Continuação da Tabela 10.7

^b Benzene_Pyridine $\pi\pi\pi$ _dimer	3,777	3,777	0,000	8,968	8,968	0,000	-5,562	-3,440	4,503
^c Benzene_water_dimer	3,411	3,402	0,000	-65,972	-67,200	1,508	-11,187	-5,710	29,998
^c Benzene_ammonia_dimer	3,529	3,560	0,001	-26,885	-25,270	2,608	-1,446	-2,350	0,817
^c Benzene_HCN	3,950	3,950	0,000	61,823	61,823	0,000	-4,223	-4,460	0,056
^c Benzene_dimer_c2v	4,909	4,909	0,000	-85,019	-85,019	0,000	-5,223	-2,740	6,165
^c Uracil_Uracil $\pi\pi\pi$ _dimer	3,143	3,144	0,000	167,134	164,592	6,462	-16,478	-9,830	44,196
^c MeNH ₂ _MeOH_dimer	3,506	3,506	0,000	-19,133	-19,133	0,000	-1,625	-3,060	2,059
^c EthyneTS_dimer	4,363	4,365	0,000	-179,627	-179,601	0,001	-1,437	-1,520	0,007
^c Benzene_AcOH_dimer	4,131	4,131	0,000	148,113	148,113	0,000	-7,444	-4,710	7,475
^c Benzene_Peptide_dimer	4,113	4,113	0,000	112,434	112,434	0,000	-2,207	-5,280	9,443
^c MeNH ₂ _Pyridine_dimer	3,730	3,722	0,000	109,936	114,645	22,175	-3,059	-3,970	0,830

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.8. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método RM1-DM2.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Water_dimer(S22)	3,003	2,909	0,009	-92,055	-80,298	138,227	-5,668	-5,020	0,420
^a Formamide_dimer	3,166	3,229	0,004	0,000	0,000	0,000	-12,858	-15,960	9,622
^a Adenine_thymine_wc	5,886	5,974	0,008	40,243	40,306	0,004	-18,612	-16,370	5,027
^a Water_MeOH_dimer	3,336	3,070	0,071	-16,796	2,656	378,380	-5,590	-5,590	0,000
^a MeNH2_Water_dimer	3,028	3,011	0,000	-127,338	-138,284	119,815	-7,367	-7,270	0,009
^a Peptide_MeOH_dimer	4,265	3,887	0,143	-204,037	-122,139	6707,282	-4,150	-6,190	4,162
^a Peptide_MeNH2_dimer	3,823	3,907	0,007	-27,694	-35,195	56,265	-8,446	-7,450	0,992
^a Water_Pyridine_dimer	4,075	4,269	0,038	90,122	94,329	17,699	-6,340	-6,860	0,270
^a MeOH_Pyridine_dimer	4,364	4,467	0,011	3,749	-11,731	239,630	-6,495	-7,410	0,837
^a AcOH_Uracil_dimer	4,972	5,013	0,002	-0,225	-0,293	0,005	-19,341	-19,490	0,022
^a Pyridine_Ethyne_dimer	5,699	5,304	0,156	-4,213	-3,705	0,258	-1,789	-3,990	4,844
^b Pyrazine_dimer	4,247	3,479	0,590	74,755	78,728	15,785	-4,026	-4,420	0,155
^b Benzene_dimer_c2h	5,121	3,765	1,839	117,159	107,261	97,970	-1,744	-2,730	0,972
^b Indole_benzene_stack	5,017	3,498	2,307	15,394	14,403	0,982	-5,122	-8,120	8,988
^b adenine_thymine_stack	4,612	3,172	2,074	34,134	31,564	6,605	-10,964	-12,230	1,603
^b Neopentane_Pentane_dimer	4,673	4,535	0,019	16,681	14,507	4,726	-4,397	-2,610	3,193
^b Neopentane_dimer	5,356	5,257	0,010	-16,883	-17,191	0,095	-3,633	-1,780	3,434
^b Cyclopentan_Neopentane_dimer	4,779	4,670	0,012	-149,050	-148,235	0,664	-4,208	-2,400	3,269
^b Cyclopentane_dimer	4,433	4,231	0,041	93,769	82,473	127,600	-4,216	-3,000	1,479
^b Uracil_Pentane_dimer	4,942	3,539	1,968	39,725	14,977	612,464	-3,635	-4,850	1,476
^b Ethyne_Pentane_dimer	4,102	3,644	0,210	-162,921	-132,698	913,430	-1,715	-1,750	0,001
^b Pentane_AcNH2_dimer	4,447	3,566	0,776	19,988	13,605	40,743	-2,930	-3,530	0,360
^b Benzene_AcOH_dimer	4,452	3,792	0,436	236,987	171,121	4338,330	-3,212	-3,800	0,346

Continuação da Tabela 10.8

^b Benzene_Pyridine $\pi\pi$ _dimer	4,637	3,777	0,740	7,468	8,968	2,250	-2,520	-3,440	0,846
^c Benzene_water_dimer	3,136	3,380	0,060	175,908	156,900	361,304	-3,946	-3,280	0,444
^c Benzene_ammonia_dimer	3,506	3,560	0,003	-34,621	-25,270	87,441	-2,311	-2,350	0,002
^c Benzene_HCN	4,096	3,950	0,021	61,964	61,823	0,020	-3,177	-4,460	1,646
^c Benzene_dimer_c2v	5,049	4,909	0,020	-85,023	-85,019	0,000	-2,729	-2,740	0,000
^c Uracil_Uracil $\pi\pi$ _dimer	3,736	3,144	0,350	171,497	164,592	47,679	-10,185	-9,830	0,126
^c MeNH ₂ _MeOH_dimer	3,698	3,506	0,037	149,920	160,867	119,837	-3,649	-3,060	0,347
^c EthyneTS_dimer	4,332	4,365	0,001	-179,698	-179,601	0,009	-1,122	-1,520	0,158
^c Benzene_AcOH_dimer	4,267	4,131	0,018	148,526	148,113	0,171	-4,047	-4,710	0,440
^c Benzene_Peptide_dimer	4,247	4,113	0,018	168,267	112,434	3117,324	-4,787	-5,280	0,243
^c MeNH ₂ _Pyridine_dimer	5,086	3,722	1,860	-98,508	-65,355	1099,121	-3,616	-3,970	0,125

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.9. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6-DM1.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Water_dimer(S22)	2,894	2,909	0,000	-79,745	-80,298	0,306	-6,298	-5,020	1,633
^a Formamide_dimer	3,262	3,229	0,001	0,002	0,000	0,000	-16,594	-15,960	0,402
^a Adenine_thymine_wc	6,096	5,974	0,015	41,177	40,306	0,759	-14,694	-16,370	2,809
^a Water_MeOH_dimer	3,086	3,070	0,000	4,535	2,656	3,531	-7,126	-5,590	2,359
^a MeNH2_Water_dimer	3,178	3,011	0,028	-127,844	-138,284	108,994	-6,437	-7,270	0,694
^a Peptide_MeOH_dimer	3,819	3,887	0,005	-120,090	-122,139	4,198	-7,959	-6,190	3,129
^a Peptide_MeNH2_dimer	3,985	3,907	0,006	-35,794	-35,195	0,359	-6,406	-7,450	1,090
^a Water_Pyridine_dimer	4,450	4,269	0,033	91,041	94,329	10,811	-5,413	-6,860	2,094
^a MeOH_Pyridine_dimer	4,620	4,467	0,023	-33,214	-11,731	461,519	-4,950	-7,410	6,052
^a AcOH_Uracil_dimer	5,080	5,013	0,004	-0,364	-0,293	0,005	-18,769	-19,490	0,520
^a Pyridine_Ethyne_dimer	5,378	5,304	0,005	-3,575	-3,705	0,017	-2,131	-3,990	3,456
^b Pyrazine_dimer	3,499	3,479	0,000	77,915	78,728	0,661	-5,087	-4,420	0,445
^b Benzene_dimer_c2h	3,767	3,765	0,000	107,253	107,261	0,000	-2,256	-2,730	0,225
^b Indole_benzene_stack	3,542	3,498	0,002	15,090	14,403	0,472	-3,423	-8,120	22,062
^b adenine_thymine_stack	3,270	3,172	0,010	30,501	31,564	1,130	-11,953	-12,230	0,077
^b Neopentane_Pentane_dimer	4,535	4,535	0,000	14,161	14,507	0,120	-3,639	-2,610	1,059
^b Neopentane_dimer	5,256	5,257	0,000	-17,358	-17,191	0,028	-2,585	-1,780	0,648
^b Cyclopentan_Neopentane_dimer	4,652	4,670	0,000	-153,587	-148,235	28,644	-3,333	-2,400	0,870
^b Cyclopentane_dimer	4,254	4,231	0,001	94,529	82,473	145,347	-3,273	-3,000	0,075
^b Uracil_Pentane_dimer	3,521	3,539	0,000	16,213	14,977	1,528	-6,242	-4,850	1,938
^b Ethyne_Pentane_dimer	3,643	3,644	0,000	-132,497	-132,698	0,040	-1,525	-1,750	0,051
^b Pentane_AcNH2_dimer	3,454	3,566	0,013	10,642	13,605	8,779	-5,646	-3,530	4,477
^b Benzene_AcOH_dimer	3,777	3,792	0,000	171,714	171,121	0,352	-4,269	-3,800	0,220

Continuação da Tabela 10.9

^b Benzene_Pyridine $\pi\pi\pi$ _dimer	3,779	3,777	0,000	8,247	8,968	0,520	-2,744	-3,440	0,484
^c Benzene_water_dimer	3,358	3,380	0,000	156,829	156,900	0,005	-3,783	-3,280	0,253
^c Benzene_ammonia_dimer	3,547	3,560	0,000	-25,629	-25,270	0,129	-2,742	-2,350	0,154
^c Benzene_HCN	3,946	3,950	0,000	61,838	61,823	0,000	-3,454	-4,460	1,012
^c Benzene_dimer_c2v	4,910	4,909	0,000	-85,056	-85,019	0,001	-2,441	-2,740	0,089
^c Uracil_Uracil $\pi\pi\pi$ _dimer	3,218	3,144	0,005	165,590	164,592	0,996	-10,438	-9,830	0,370
^c MeNH ₂ _MeOH_dimer	3,450	3,506	0,003	-23,891	-19,133	22,639	-4,685	-3,060	2,641
^c EthyneTS_dimer	4,364	4,365	0,000	-179,634	-179,601	0,001	-0,847	-1,520	0,453
^c Benzene_AcOH_dimer	4,138	4,131	0,000	148,040	148,113	0,005	-5,215	-4,710	0,255
^c Benzene_Peptide_dimer	4,143	4,113	0,001	111,216	112,434	1,484	-4,890	-5,280	0,152
^c MeNH ₂ _Pyridine_dimer	3,790	3,722	0,005	110,283	114,645	19,027	-3,640	-3,970	0,109

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.10. Dados experimentais e calculados para o conjunto treinamento pelo método PM6-DM2.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Water_dimer(S22)	2,901	2,909	0,000	-79,828	-80,298	0,221	-6,150	-5,020	1,277
^a Formamide_dimer	3,262	3,229	0,001	0,001	0,000	0,000	-16,613	-15,960	0,426
^a Adenine_thymine_wc	6,096	5,974	0,015	41,184	40,306	0,771	-14,737	-16,370	2,667
^a Water_MeOH_dimer	3,086	3,070	0,000	4,534	2,656	3,527	-6,995	-5,590	1,974
^a MeNH2_Water_dimer	3,179	3,011	0,028	-127,772	-138,284	110,502	-6,274	-7,270	0,992
^a Peptide_MeOH_dimer	3,777	3,887	0,012	-122,281	-122,139	0,020	-8,052	-6,190	3,467
^a Peptide_MeNH2_dimer	3,985	3,907	0,006	-35,785	-35,195	0,348	-6,170	-7,450	1,638
^a Water_Pyridine_dimer	4,448	4,269	0,032	91,103	94,329	10,407	-5,332	-6,860	2,335
^a MeOH_Pyridine_dimer	4,622	4,467	0,024	-33,346	-11,731	467,208	-4,852	-7,410	6,543
^a AcOH_Uracil_dimer	5,080	5,013	0,004	-0,329	-0,293	0,001	-19,039	-19,490	0,203
^a Pyridine_Ethyne_dimer	5,417	5,304	0,013	-3,771	-3,705	0,004	-2,044	-3,990	3,787
^b Pyrazine_dimer	3,503	3,479	0,001	77,887	78,728	0,707	-5,074	-4,420	0,428
^b Benzene_dimer_c2h	3,767	3,765	0,000	107,253	107,261	0,000	-2,098	-2,730	0,399
^b Indole_benzene_stack	3,536	3,498	0,001	15,078	14,403	0,456	-3,278	-8,120	23,445
^b adenine_thymine_stack	3,269	3,172	0,009	30,484	31,564	1,166	-12,045	-12,230	0,034
^b Neopentane_Pentane_dimer	4,535	4,535	0,000	14,208	14,507	0,089	-3,118	-2,610	0,258
^b Neopentane_dimer	5,253	5,257	0,000	-17,124	-17,191	0,004	-2,253	-1,780	0,224
^b Cyclopentan_Neopentane_dimer	4,652	4,670	0,000	-153,627	-148,235	29,074	-2,865	-2,400	0,216
^b Cyclopentane_dimer	4,255	4,231	0,001	94,445	82,473	143,329	-2,771	-3,000	0,052
^b Uracil_Pentane_dimer	3,529	3,539	0,000	16,136	14,977	1,343	-5,739	-4,850	0,790
^b Ethyne_Pentane_dimer	3,638	3,644	0,000	-132,432	-132,698	0,071	-1,336	-1,750	0,171
^b Pentane_AcNH2_dimer	3,455	3,566	0,012	10,589	13,605	9,096	-5,159	-3,530	2,654

Continuação da Tabela 10.10

^b Benzene_AcOH_dimer	3,765	3,792	0,001	173,385	171,121	5,126	-4,307	-3,800	0,257
^b Benzene_Pyridine $\pi\pi$ _dimer	3,779	3,777	0,000	8,247	8,968	0,520	-2,612	-3,440	0,686
^c Benzene_water_dimer	3,357	3,380	0,001	156,782	156,900	0,014	-3,616	-3,280	0,113
^c Benzene_ammonia_dimer	3,548	3,560	0,000	-25,630	-25,270	0,130	-2,602	-2,350	0,064
^c Benzene_HCN	3,946	3,950	0,000	61,838	61,823	0,000	-3,295	-4,460	1,357
^c Benzene_dimer_c2v	4,910	4,909	0,000	-85,056	-85,019	0,001	-2,244	-2,740	0,246
^c Uracil_Uracil $\pi\pi$ _dimer	3,219	3,144	0,006	165,369	164,592	0,604	-10,582	-9,830	0,566
^c MeNH ₂ _MeOH_dimer	3,471	3,506	0,001	-22,824	-19,133	13,623	-4,316	-3,060	1,578
^c EthyneTS_dimer	4,364	4,365	0,000	-179,634	-179,601	0,001	-0,790	-1,520	0,533
^c Benzene_AcOH_dimer	4,139	4,131	0,000	148,024	148,113	0,008	-5,012	-4,710	0,091
^c Benzene_Peptide_dimer	4,116	4,113	0,000	112,147	112,434	0,082	-4,629	-5,280	0,424
^c MeNH ₂ _Pyridine_dimer	3,791	3,722	0,005	110,293	114,645	18,940	-3,473	-3,970	0,247

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.11. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Ammonia_dimer	3,353	3,209	0,021	-61,101	-61,907	0,650	-2,363	-3,170	0,651
^a Formic_acid_dimer	3,074	2,993	0,007	0,042	0,000	0,002	-10,029	-18,610	73,634
^a Uracil_dimer_hb	6,180	6,075	0,011	-0,004	0,000	0,000	-12,470	-20,650	66,912
^a 2_pyridoxine_2_aminopyridine	5,368	5,136	0,054	-18,876	-6,909	143,209	-9,570	-16,710	50,980
^a Water_dimer(S66)	2,929	2,929	0,000	80,700	81,086	0,149	-3,842	-4,920	1,162
^a Water_MeNH2_dimer	3,490	3,336	0,024	125,039	127,724	7,209	-4,330	-6,910	6,656
^a Water_Peptide_dimer	3,819	3,814	0,000	85,477	85,767	0,084	-6,116	-8,100	3,936
^a MeOH_dimer	3,467	3,432	0,001	-67,102	-60,661	41,486	-3,751	-5,760	4,036
^a MeOH_MeNH2_dimer	3,478	3,329	0,022	-43,130	-41,293	3,375	-3,655	-7,550	15,171
^a MeOH_Peptide_dimer	4,115	4,148	0,001	96,856	158,325	3778,438	-5,991	-8,230	5,013
^a MeOH_Water_dimer	3,248	3,223	0,001	158,911	149,883	81,505	-3,292	-5,010	2,952
^a Peptide_dimer	4,493	4,689	0,038	61,712	43,520	330,949	-6,033	-8,630	6,744
^a Peptide_Water_dimer	3,821	3,819	0,000	107,104	109,300	4,822	-3,735	-5,120	1,918
^a UracilBP_dimer	5,859	5,723	0,018	-180,041	-179,991	0,002	-10,381	-17,180	46,226
^a AcOH_dimer	4,048	3,962	0,007	-95,514	-95,108	0,165	-10,117	-19,090	80,515
^a AcNH2_dimer	4,273	4,217	0,003	-89,934	-90,184	0,063	-10,616	-16,260	31,855
^a AcNH2_Uracil_dimer	5,145	5,072	0,005	-1,035	-1,403	0,135	-12,706	-19,190	42,042
^a Ethyne_Water_dimer	3,850	3,945	0,009	167,934	167,829	0,011	-1,692	-2,850	1,341
^a Ethyne_AcOH_dimer	3,956	3,908	0,002	90,271	90,839	0,323	-1,988	-4,870	8,306
^b Methane_dimer	3,718	3,718	0,000	-144,989	-145,002	0,000	-0,064	-0,530	0,217
^b Ethene_dimer	3,720	3,718	0,000	87,353	87,910	0,310	-0,407	-1,510	1,217
^b Benzene_methane	3,715	3,716	0,000	-121,211	-121,222	0,000	-0,481	-1,500	1,038

Continuação da Tabela 10.11

^b Uracil_dimer_stack	3,316	3,166	0,023	-181,397	-177,752	13,286	-4,201	-10,120	35,035
^b Benzene_Ethene_dimer	3,513	3,508	0,000	-146,992	-146,616	0,141	0,145	-1,430	2,481
^b Uracil_Ethene_dimer	3,322	3,318	0,000	-17,326	-17,684	0,128	-0,976	-3,380	5,779
^b Pyridine_Ethene_dimer	3,443	3,439	0,000	120,796	121,365	0,324	-0,196	-1,870	2,802
^b Pentane_dimer	3,835	3,829	0,000	-20,091	-21,881	3,204	-0,661	-3,780	9,728
^b Benzene_Cyclopentane_dimer	3,956	3,972	0,000	113,022	108,527	20,205	-0,385	-3,580	10,208
^b Benzene_Neopentane_dimer	4,497	4,507	0,000	150,158	150,195	0,001	-0,715	-2,900	4,774
^b Uracil_Cyclopentane_dimer	3,650	3,752	0,010	-106,898	-97,333	91,489	-1,403	-4,140	7,491
^b Uracil_Neopentane_dimer	4,331	4,330	0,000	106,215	105,188	1,055	-0,934	-3,710	7,706
^b Ethene_Pentane_dimer	3,752	3,749	0,000	133,987	137,689	13,705	-0,471	-2,010	2,369
^b Peptide_Pentane_dimer	3,609	3,610	0,000	123,786	120,157	13,170	-1,770	-4,260	6,200
^b Pentane_AcOH_dimer	3,568	3,735	0,028	55,254	60,835	31,148	-1,631	-2,910	1,636
^b Benzene_MeNH2_dimer	3,586	3,593	0,000	47,051	47,165	0,013	-1,419	-3,230	3,280
^b Benzene_PyridineTS_dimer	4,892	4,893	0,000	61,579	60,067	2,286	-1,184	-3,330	4,605
^b Pyridine_PyridineTS_dimer	4,871	4,864	0,000	145,010	144,540	0,221	-1,283	-3,540	5,094
^b Benzene_BenzeneTS_dimer	4,898	4,899	0,000	153,962	153,886	0,006	-0,823	-2,880	4,231
^b Benzene_Benzenetpp_dimer	3,867	3,865	0,000	-118,878	-118,889	0,000	0,059	-2,820	8,289
^b Pyridine_Pyridinetpp_dimer	3,698	3,696	0,000	-111,169	-109,925	1,548	-1,018	-3,900	8,306
^b Benzene_Uraciltpp_dimer	3,502	3,402	0,010	-65,822	-67,200	1,899	-1,536	-5,710	17,422
^c Ethene_ethine_dimer	4,415	4,422	0,000	179,997	180,000	0,000	-0,508	-1,530	1,044
^c Indole_benzenets_dimer	5,013	4,884	0,017	-117,713	-117,812	0,010	-2,480	-7,030	20,703
^c Phenol_dimer	4,932	4,921	0,000	-121,111	-126,869	33,155	-3,824	-7,050	10,407
^c Pyridine_Uraciltpp_dimer	3,472	3,350	0,015	-156,701	-157,621	0,846	-3,054	-6,820	14,183
^c MeNH2_Peptide_dimer	3,762	3,636	0,016	30,921	7,209	562,259	-4,416	-5,420	1,008
^c Uracil_Ethyne_dimer	3,398	3,275	0,015	80,019	80,602	0,340	-0,891	-3,740	8,117
^c MeNH2_dimer	3,590	3,440	0,023	-15,852	-6,667	84,364	-2,323	-4,160	3,375

Continuação da Tabela 10.11

^a Benzene_Ethyne_dimer	4,127	4,128	0,000	179,610	179,621	0,000	-0,957	-2,870	3,660
^a Benzene_AcNH2_dimer	4,705	4,718	0,000	-122,821	-122,901	0,006	-2,324	-4,360	4,145
^a Benzene_Water_dimer	3,317	3,335	0,000	37,710	37,591	0,014	-2,306	-3,280	0,949
^a Benzene_MeOH_dimer	3,474	3,433	0,002	76,372	76,904	0,283	-1,984	-4,190	4,866
^a PyridineCHN_dimer	5,899	5,838	0,004	0,473	0,455	0,000	-2,772	-4,150	1,899
^a Peptide_Ethene_dimer	3,490	3,588	0,010	-37,724	-33,853	14,985	-1,276	-3,000	2,972

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.12. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método RM1.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Ammonia_dimer	3,327	3,209	0,014	-49,995	-61,907	141,896	-0,984	-3,170	4,779
^a Formic_acid_dimer	2,982	2,993	0,000	-0,018	0,000	0,000	-4,932	-18,610	187,088
^a Uracil_dimer_hb	6,021	6,075	0,003	-0,003	0,000	0,000	-8,974	-20,650	136,329
^a 2_pyridoxine_2_aminopyridine	5,006	5,136	0,017	2,375	-6,909	86,193	-9,448	-16,710	52,737
^a Water_dimer(S66)	2,928	2,929	0,000	81,154	81,086	0,005	-0,889	-4,920	16,249
^a Water_MeNH2_dimer	3,033	3,336	0,092	118,673	127,724	81,921	-2,871	-6,910	16,314
^a Water_Peptide_dimer	3,715	3,814	0,010	85,642	85,767	0,016	-2,339	-8,100	33,189
^a MeOH_dimer	3,433	3,432	0,000	-62,073	-60,661	1,994	-0,320	-5,760	29,594
^a MeOH_MeNH2_dimer	3,193	3,329	0,018	-41,262	-41,293	0,001	-2,935	-7,550	21,298
^a MeOH_Peptide_dimer	4,091	4,148	0,003	144,442	158,325	192,738	-1,679	-8,230	42,916
^a MeOH_Water_dimer	3,223	3,223	0,000	152,132	149,883	5,058	-0,614	-5,010	19,325
^a Peptide_dimer	4,670	4,689	0,000	41,446	43,520	4,301	-1,645	-8,630	48,790
^a Peptide_Water_dimer	4,255	3,819	0,190	110,588	109,300	1,659	-1,966	-5,120	9,948
^a UracilBP_dimer	5,689	5,723	0,001	-179,998	-179,991	0,000	-6,262	-17,180	119,203
^a AcOH_dimer	3,921	3,962	0,002	-96,016	-95,108	0,824	-5,776	-19,090	177,263
^a AcNH2_dimer	4,141	4,217	0,006	-90,194	-90,184	0,000	-4,672	-16,260	134,282
^a AcNH2_Uracil_dimer	5,017	5,072	0,003	-0,833	-1,403	0,325	-7,797	-19,190	129,800
^a Ethyne_Water_dimer	4,275	3,945	0,109	157,769	167,829	101,204	-0,840	-2,850	4,040
^a Ethyne_AcOH_dimer	4,031	3,908	0,015	90,544	90,839	0,087	-1,316	-4,870	12,631
^b Methane_dimer	3,719	3,718	0,000	-145,012	-145,002	0,000	0,063	-0,530	0,352
^b Ethene_dimer	3,724	3,718	0,000	87,328	87,910	0,339	-0,127	-1,510	1,913
^b Benzene_methane	3,715	3,716	0,000	-121,250	-121,222	0,001	-0,082	-1,500	2,011

Continuação da Tabela 10.12

^b Uracil_dimer_stack	5,939	3,166	7,690	-113,937	-177,752	4072,354	-3,006	-10,120	50,609
^b Benzene_Ethene_dimer	5,942	3,508	5,924	-149,837	-146,616	10,375	0,028	-1,430	2,126
^b Uracil_Ethene_dimer	4,624	3,318	1,706	-13,541	-17,684	17,164	-0,131	-3,380	10,556
^b Pyridine_Ethene_dimer	5,039	3,439	2,560	121,244	121,365	0,015	-0,004	-1,870	3,482
^b Pentane_dimer	4,012	3,829	0,033	-19,396	-21,881	6,175	-0,502	-3,780	10,745
^b Benzene_Cyclopentane_dimer	3,985	3,972	0,000	111,616	108,527	9,542	0,238	-3,580	14,577
^b Benzene_Neopentane_dimer	4,369	4,507	0,019	151,929	150,195	3,007	-0,273	-2,900	6,901
^b Uracil_Cyclopentane_dimer	5,211	3,752	2,129	-84,796	-97,333	157,176	-0,047	-4,140	16,753
^b Uracil_Neopentane_dimer	6,027	4,330	2,880	105,159	105,188	0,001	-0,013	-3,710	13,668
^b Ethene_Pentane_dimer	3,904	3,749	0,024	131,616	137,689	36,881	-0,256	-2,010	3,077
^b Peptide_Pentane_dimer	5,475	3,610	3,478	131,949	120,157	139,051	-0,477	-4,260	14,311
^b Pentane_AcOH_dimer	4,086	3,735	0,123	73,133	60,835	151,241	-0,095	-2,910	7,924
^b Benzene_MeNH2_dimer	3,730	3,593	0,019	48,513	47,165	1,817	-0,454	-3,230	7,706
^b Benzene_PyridineTS_dimer	4,963	4,893	0,005	61,273	60,067	1,454	-0,404	-3,330	8,561
^b Pyridine_PyridineTS_dimer	5,122	4,864	0,067	143,496	144,540	1,090	-0,124	-3,540	11,669
^b Benzene_BenzeneTS_dimer	4,907	4,899	0,000	153,885	153,886	0,000	-0,146	-2,880	7,475
^b Benzene_Benzenetpp_dimer	4,954	3,865	1,186	-120,011	-118,889	1,259	0,140	-2,820	8,762
^b Pyridine_Pyridinetpp_dimer	4,676	3,696	0,960	-110,337	-109,925	0,170	-0,227	-3,900	13,491
^b Benzene_Uraciltpp_dimer	4,700	3,402	1,685	-64,323	-67,200	8,277	-0,205	-5,710	30,305
^c Ethene_ethine_dimer	4,411	4,422	0,000	179,996	180,000	0,000	-0,434	-1,530	1,201
^c Indole_benzenets_dimer	5,097	4,884	0,045	-117,765	-117,812	0,002	-1,347	-7,030	32,296
^c Phenol_dimer	5,236	4,921	0,099	-124,037	-126,869	8,020	-1,466	-7,050	31,181
^c Pyridine_Uraciltpp_dimer	4,315	3,350	0,931	-156,794	-157,621	0,684	-1,073	-6,820	33,028
^c MeNH2_Peptide_dimer	3,830	3,636	0,038	3,623	7,209	12,859	-1,530	-5,420	15,132
^c Uracil_Ethyne_dimer	4,404	3,275	1,275	82,487	80,602	3,553	-0,259	-3,740	12,117
^c MeNH2_dimer	3,720	3,440	0,078	-25,056	-6,667	338,155	-1,095	-4,160	9,394

Continuação da Tabela 10.12

^a Benzene_Ethyne_dimer	4,139	4,128	0,000	179,622	179,621	0,000	-0,534	-2,870	5,457
^a Benzene_AcNH2_dimer	4,849	4,718	0,017	-123,277	-122,901	0,141	-0,991	-4,360	11,350
^a Benzene_Water_dimer	3,400	3,335	0,004	38,496	37,591	0,819	-1,132	-3,280	4,614
^a Benzene_MeOH_dimer	3,581	3,433	0,022	76,920	76,904	0,000	-0,809	-4,190	11,431
^a PyridineCHN_dimer	6,041	5,838	0,041	0,509	0,455	0,003	-1,396	-4,150	7,585
^a Peptide_Ethene_dimer	4,671	3,588	1,173	-29,929	-33,853	15,398	-0,293	-3,000	7,328

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.13 – Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6-DH2.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Ammonia_dimer	3,276	3,209	0,004	-61,209	-61,907	0,487	-3,219	-3,170	0,002
^a Formic_acid_dimer	3,063	2,993	0,005	0,002	0,000	0,000	-18,076	-18,610	0,285
^a Uracil_dimer_hb	6,138	6,075	0,004	-0,002	0,000	0,000	-20,500	-20,650	0,022
^a 2_pyridoxine_2_aminopyridine	5,269	5,136	0,018	-17,489	-6,909	111,936	-16,055	-16,710	0,429
^a Water_dimer(S66)	2,932	2,929	0,000	80,737	81,086	0,122	-4,883	-4,920	0,001
^a Water_MeNH2_dimer	3,414	3,336	0,006	121,867	127,724	34,304	-6,536	-6,910	0,140
^a Water_Peptide_dimer	3,826	3,814	0,000	85,624	85,767	0,020	-7,855	-8,100	0,060
^a MeOH_dimer	3,406	3,432	0,001	-62,035	-60,661	1,888	-6,788	-5,760	1,057
^a MeOH_MeNH2_dimer	3,416	3,329	0,008	-42,694	-41,293	1,963	-6,183	-7,550	1,869
^a MeOH_Peptide_dimer	4,103	4,148	0,002	95,471	158,325	3950,625	-7,860	-8,230	0,137
^a MeOH_Water_dimer	3,262	3,223	0,002	157,816	149,883	62,932	-4,423	-5,010	0,345
^a Peptide_dimer	4,681	4,689	0,000	43,094	43,520	0,181	-8,006	-8,630	0,389
^a Peptide_Water_dimer	3,615	3,819	0,042	120,188	109,300	118,549	-5,302	-5,120	0,033
^a UracilBP_dimer	5,778	5,723	0,003	-180,028	-179,991	0,001	-18,079	-17,180	0,808
^a AcOH_dimer	4,027	3,962	0,004	-95,541	-95,108	0,187	-18,818	-19,090	0,074
^a AcNH2_dimer	4,262	4,217	0,002	-90,350	-90,184	0,028	-14,258	-16,260	4,008
^a AcNH2_Uracil_dimer	5,108	5,072	0,001	-0,827	-1,403	0,332	-18,256	-19,190	0,872
^a Ethyne_Water_dimer	3,957	3,945	0,000	167,930	167,829	0,010	-1,807	-2,850	1,088
^a Ethyne_AcOH_dimer	3,958	3,908	0,003	90,360	90,839	0,229	-2,552	-4,870	5,373
^b Methane_dimer	3,718	3,718	0,000	-145,029	-145,002	0,001	-0,448	-0,530	0,007
^b Ethene_dimer	3,720	3,718	0,000	87,352	87,910	0,311	-1,084	-1,510	0,181
^b Benzene_methane	3,549	3,716	0,028	-120,937	-121,222	0,081	-1,502	-1,500	0,000

Continuação da Tabela 10.13

^b Uracil_dimer_stack	3,252	3,166	0,007	-186,557	-177,752	77,528	-9,096	-10,120	1,049
^b Benzene_Ethene_dimer	3,412	3,508	0,009	-146,592	-146,616	0,001	-1,899	-1,430	0,220
^b Uracil_Ethene_dimer	3,312	3,318	0,000	-17,085	-17,684	0,359	-3,155	-3,380	0,051
^b Pyridine_Ethene_dimer	3,417	3,439	0,000	120,792	121,365	0,328	-2,170	-1,870	0,090
^b Pentane_dimer	3,828	3,829	0,000	-20,283	-21,881	2,554	-3,065	-3,780	0,511
^b Benzene_Cyclopentane_dimer	3,754	3,972	0,048	114,445	108,527	35,023	-3,184	-3,580	0,157
^b Benzene_Neopentane_dimer	4,261	4,507	0,061	151,399	150,195	1,450	-3,116	-2,900	0,047
^b Uracil_Cyclopentane_dimer	3,507	3,752	0,060	-104,398	-97,333	49,914	-4,597	-4,140	0,209
^b Uracil_Neopentane_dimer	4,273	4,330	0,003	108,279	105,188	9,554	-3,505	-3,710	0,042
^b Ethene_Pentane_dimer	3,745	3,749	0,000	133,972	137,689	13,816	-1,744	-2,010	0,071
^b Peptide_Pentane_dimer	3,522	3,610	0,008	123,917	120,157	14,138	-4,125	-4,260	0,018
^b Pentane_AcOH_dimer	3,395	3,735	0,116	22,700	60,835	1454,278	-4,342	-2,910	2,051
^b Benzene_MeNH2_dimer	3,505	3,593	0,008	47,476	47,165	0,097	-3,204	-3,230	0,001
^b Benzene_PyridineTS_dimer	4,800	4,893	0,009	63,028	60,067	8,768	-3,092	-3,330	0,057
^b Pyridine_PyridineTS_dimer	4,864	4,864	0,000	145,074	144,540	0,285	-3,059	-3,540	0,231
^b Benzene_BenzeneTS_dimer	4,798	4,899	0,010	153,897	153,886	0,000	-2,739	-2,880	0,020
^b Benzene_Benzenetππ_dimer	3,771	3,865	0,009	-118,696	-118,889	0,037	-3,541	-2,820	0,520
^b Pyridine_Pyridinetππ_dimer	3,599	3,696	0,009	-111,088	-109,925	1,353	-4,664	-3,900	0,584
^b Benzene_Uracilπππ_dimer	3,346	3,402	0,003	-69,870	-67,200	7,129	-5,947	-5,710	0,056
^c Ethene_ethine_dimer	4,411	4,422	0,000	179,997	180,000	0,000	-0,918	-1,530	0,375
^c Indole_benzenets_dimer	4,941	4,884	0,003	-117,651	-117,812	0,026	-4,841	-7,030	4,792
^c Phenol_dimer	4,863	4,921	0,003	-124,671	-126,869	4,831	-7,801	-7,050	0,564
^c Pyridine_Uracilπππ_dimer	3,369	3,350	0,000	-156,719	-157,621	0,814	-7,243	-6,820	0,179
^c MeNH2_Peptide_dimer	3,744	3,636	0,012	23,738	7,209	273,208	-5,489	-5,420	0,005
^c Uracil_Ethyne_dimer	3,343	3,275	0,005	79,216	80,602	1,921	-2,682	-3,740	1,119
^c MeNH2_dimer	3,550	3,440	0,012	-14,181	-6,667	56,460	-3,705	-4,160	0,207

Continuação da Tabela 10.13

^a Benzene_Ethyne_dimer	4,121	4,128	0,000	179,615	179,621	0,000	-1,964	-2,870	0,821
^a Benzene_AcNH2_dimer	4,571	4,718	0,022	-123,295	-122,901	0,155	-3,811	-4,360	0,301
^a Benzene_Water_dimer	3,315	3,335	0,000	37,735	37,591	0,021	-3,226	-3,280	0,003
^a Benzene_MeOH_dimer	3,440	3,433	0,000	76,430	76,904	0,225	-3,510	-4,190	0,462
^a PyridineCHN_dimer	5,882	5,838	0,002	0,473	0,455	0,000	-3,692	-4,150	0,210
^a Peptide_Ethene_dimer	3,464	3,588	0,015	-39,195	-33,853	28,537	-2,648	-3,000	0,124

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.14. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6-D3.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Ammonia_dimer	3,294	3,209	0,007	-63,516	-61,907	2,589	-3,663	-3,170	0,243
^a Formic_acid_dimer	3,054	2,993	0,004	0,016	0,000	0,000	-16,060	-18,610	6,503
^a Uracil_dimer_hb	6,117	6,075	0,002	-0,006	0,000	0,000	-18,702	-20,650	3,795
^a 2_pyridoxine_2_aminopyridine	5,280	5,136	0,021	-17,539	-6,909	112,997	-15,467	-16,710	1,545
^a Water_dimer(S66)	2,793	2,929	0,018	80,803	81,086	0,080	-6,145	-4,920	1,501
^a Water_MeNH2_dimer	3,389	3,336	0,003	125,663	127,724	4,248	-6,355	-6,910	0,308
^a Water_Peptide_dimer	3,795	3,814	0,000	85,367	85,767	0,160	-8,917	-8,100	0,667
^a MeOH_dimer	3,401	3,432	0,001	-60,939	-60,661	0,077	-6,356	-5,760	0,355
^a MeOH_MeNH2_dimer	3,409	3,329	0,006	-42,695	-41,293	1,966	-5,982	-7,550	2,459
^a MeOH_Peptide_dimer	4,127	4,148	0,000	105,321	158,325	2809,424	-8,757	-8,230	0,278
^a MeOH_Water_dimer	3,142	3,223	0,007	140,300	149,883	91,834	-5,661	-5,010	0,424
^a Peptide_dimer	4,532	4,689	0,025	52,570	43,520	81,902	-9,430	-8,630	0,640
^a Peptide_Water_dimer	3,651	3,819	0,028	107,588	109,300	2,931	-6,199	-5,120	1,164
^a UracilBP_dimer	5,753	5,723	0,001	-180,032	-179,991	0,002	-16,595	-17,180	0,342
^a AcOH_dimer	4,014	3,962	0,003	-95,439	-95,108	0,110	-16,314	-19,090	7,706
^a AcNH2_dimer	4,216	4,217	0,000	-89,832	-90,184	0,124	-16,581	-16,260	0,103
^a AcNH2_Uracil_dimer	5,092	5,072	0,000	-0,906	-1,403	0,247	-18,816	-19,190	0,140
^a Ethyne_Water_dimer	3,851	3,945	0,009	167,857	167,829	0,001	-2,065	-2,850	0,616
^a Ethyne_AcOH_dimer	3,957	3,908	0,002	90,270	90,839	0,324	-2,989	-4,870	3,538
^b Methane_dimer	3,718	3,718	0,000	-144,990	-145,002	0,000	-0,451	-0,530	0,006
^b Ethene_dimer	3,719	3,718	0,000	87,353	87,910	0,310	-1,481	-1,510	0,001
^b Benzene_methane	3,715	3,716	0,000	-121,212	-121,222	0,000	-1,659	-1,500	0,025
^b Uracil_dimer_stack	3,201	3,166	0,001	-178,264	-177,752	0,262	-8,921	-10,120	1,438

Continuação da Tabela 10.14

^b Benzene_Ethene_dimer	3,515	3,508	0,000	-146,980	-146,616	0,132	-1,333	-1,430	0,009
^b Uracil_Ethene_dimer	3,324	3,318	0,000	-17,254	-17,684	0,185	-2,918	-3,380	0,213
^b Pyridine_Ethene_dimer	3,448	3,439	0,000	120,769	121,365	0,355	-1,737	-1,870	0,018
^b Pentane_dimer	3,831	3,829	0,000	-20,587	-21,881	1,674	-4,053	-3,780	0,075
^b Benzene_Cyclopentane_dimer	3,957	3,972	0,000	113,071	108,527	20,648	-3,143	-3,580	0,191
^b Benzene_Neopentane_dimer	4,450	4,507	0,003	150,798	150,195	0,364	-3,247	-2,900	0,120
^b Uracil_Cyclopentane_dimer	3,659	3,752	0,009	-107,913	-97,333	111,936	-4,788	-4,140	0,420
^b Uracil_Neopentane_dimer	4,330	4,330	0,000	106,213	105,188	1,051	-3,758	-3,710	0,002
^b Ethene_Pentane_dimer	3,752	3,749	0,000	133,984	137,689	13,727	-2,218	-2,010	0,043
^b Peptide_Pentane_dimer	3,571	3,610	0,002	123,400	120,157	10,517	-5,217	-4,260	0,916
^b Pentane_AcOH_dimer	3,420	3,735	0,099	21,202	60,835	1570,775	-5,472	-2,910	6,564
^b Benzene_MeNH2_dimer	3,588	3,593	0,000	47,066	47,165	0,010	-3,283	-3,230	0,003
^b Benzene_PyridineTS_dimer	4,892	4,893	0,000	61,589	60,067	2,316	-3,220	-3,330	0,012
^b Pyridine_PyridineTS_dimer	4,879	4,864	0,000	144,981	144,540	0,194	-3,295	-3,540	0,060
^b Benzene_BenzeneTS_dimer	4,897	4,899	0,000	153,961	153,886	0,006	-2,820	-2,880	0,004
^b Benzene_Benzenetππ_dimer	3,869	3,865	0,000	-118,873	-118,889	0,000	-2,482	-2,820	0,114
^b Pyridine_Pyridinetππ_dimer	3,701	3,696	0,000	-111,175	-109,925	1,563	-3,719	-3,900	0,033
^b Benzene_Uracitππ_dimer	3,428	3,402	0,001	-65,892	-67,200	1,711	-4,965	-5,710	0,555
^c Ethene_ethine_dimer	4,415	4,422	0,000	179,997	180,000	0,000	-1,026	-1,530	0,254
^c Indole_benzenets_dimer	4,996	4,884	0,013	-117,733	-117,812	0,006	-4,833	-7,030	4,827
^c Phenol_dimer	4,887	4,921	0,001	-121,772	-126,869	25,979	-7,992	-7,050	0,887
^c Pyridine_Uracitππ_dimer	3,384	3,350	0,001	-156,639	-157,621	0,964	-6,451	-6,820	0,136
^c MeNH2_Peptide_dimer	3,789	3,636	0,023	24,988	7,209	316,093	-6,626	-5,420	1,454
^c Uracil_Ethyne_dimer	3,330	3,275	0,003	80,760	80,602	0,025	-2,442	-3,740	1,685
^c MeNH2_dimer	3,527	3,440	0,008	-13,373	-6,667	44,970	-4,230	-4,160	0,005
^c Benzene_Ethyne_dimer	4,128	4,128	0,000	179,610	179,621	0,000	-2,271	-2,870	0,359

Continuação da Tabela 10.14

^a Benzene_AcNH2_dimer	4,703	4,718	0,000	-122,831	-122,901	0,005	-3,987	-4,360	0,139
^a Benzene_Water_dimer	3,317	3,335	0,000	37,696	37,591	0,011	-3,467	-3,280	0,035
^a Benzene_MeOH_dimer	3,476	3,433	0,002	76,433	76,904	0,222	-3,734	-4,190	0,208
^a PyridineCHN_dimer	5,872	5,838	0,001	0,440	0,455	0,000	-4,168	-4,150	0,000
^a Peptide_Ethene_dimer	3,521	3,588	0,004	-39,025	-33,853	26,750	-3,038	-3,000	0,001

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.15. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6-D3H4.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Ammonia_dimer	3,484	3,209	0,076	-59,815	-61,907	4,376	-4,526	-3,170	1,839
^a Formic_acid_dimer	3,099	2,993	0,011	-0,002	0,000	0,000	-17,023	-18,610	2,519
^a Uracil_dimer_hb	6,151	6,075	0,006	0,020	0,000	0,000	-17,458	-20,650	10,189
^a 2_pyridoxine_2_aminopyridine	5,324	5,136	0,035	-14,847	-6,909	63,012	-16,166	-16,710	0,296
^a Water_dimer(S66)	2,932	2,929	0,000	79,895	81,086	1,418	-5,016	-4,920	0,009
^a Water_MeNH2_dimer	3,452	3,336	0,013	124,335	127,724	11,485	-7,882	-6,910	0,945
^a Water_Peptide_dimer	3,806	3,814	0,000	84,848	85,767	0,845	-7,912	-8,100	0,035
^a MeOH_dimer	3,477	3,432	0,002	-69,157	-60,661	72,182	-6,590	-5,760	0,689
^a MeOH_MeNH2_dimer	3,462	3,329	0,018	-43,524	-41,293	4,977	-7,623	-7,550	0,005
^a MeOH_Peptide_dimer	4,082	4,148	0,004	100,279	158,325	3369,338	-8,816	-8,230	0,343
^a MeOH_Water_dimer	3,260	3,223	0,001	161,802	149,883	142,063	-5,853	-5,010	0,711
^a Peptide_dimer	4,468	4,689	0,049	54,783	43,520	126,855	-8,929	-8,630	0,089
^a Peptide_Water_dimer	3,623	3,819	0,038	124,136	109,300	220,107	-5,967	-5,120	0,717
^a UracilBP_dimer	5,783	5,723	0,004	-180,033	-179,991	0,002	-15,337	-17,180	3,397
^a AcOH_dimer	4,054	3,962	0,008	-95,286	-95,108	0,032	-17,317	-19,090	3,144
^a AcNH2_dimer	4,270	4,217	0,003	-90,017	-90,184	0,028	-15,799	-16,260	0,213
^a AcNH2_Uracil_dimer	5,126	5,072	0,003	-0,490	-1,403	0,834	-17,809	-19,190	1,907
^a Ethyne_Water_dimer	3,878	3,945	0,004	168,502	167,829	0,453	-1,975	-2,850	0,766
^a Ethyne_AcOH_dimer	3,965	3,908	0,003	90,449	90,839	0,152	-2,625	-4,870	5,040
^b Methane_dimer	3,711	3,718	0,000	-144,815	-145,002	0,035	-0,672	-0,530	0,020
^b Ethene_dimer	3,881	3,718	0,027	87,766	87,910	0,021	-1,291	-1,510	0,048
^b Benzene_methane	3,715	3,716	0,000	-121,184	-121,222	0,001	-1,525	-1,500	0,001

Continuação da Tabela 10.15

^b Uracil_dimer_stack	3,245	3,166	0,006	-180,752	-177,752	9,000	-8,450	-10,120	2,789
^b Benzene_Ethene_dimer	3,500	3,508	0,000	-146,705	-146,616	0,008	-1,576	-1,430	0,021
^b Uracil_Ethene_dimer	3,312	3,318	0,000	-17,584	-17,684	0,010	-2,998	-3,380	0,146
^b Pyridine_Ethene_dimer	3,345	3,439	0,009	120,736	121,365	0,396	-2,004	-1,870	0,018
^b Pentane_dimer	3,921	3,829	0,008	-17,805	-21,881	16,614	-3,548	-3,780	0,054
^b Benzene_Cyclopentane_dimer	3,826	3,972	0,021	113,267	108,527	22,468	-3,544	-3,580	0,001
^b Benzene_Neopentane_dimer	4,349	4,507	0,025	151,262	150,195	1,138	-3,279	-2,900	0,144
^b Uracil_Cyclopentane_dimer	3,580	3,752	0,030	-92,202	-97,333	26,327	-4,763	-4,140	0,388
^b Uracil_Neopentane_dimer	4,326	4,330	0,000	106,439	105,188	1,565	-3,764	-3,710	0,003
^b Ethene_Pentane_dimer	3,882	3,749	0,018	134,051	137,689	13,235	-1,977	-2,010	0,001
^b Peptide_Pentane_dimer	3,649	3,610	0,002	142,499	120,157	499,165	-4,800	-4,260	0,292
^b Pentane_AcOH_dimer	3,566	3,735	0,029	60,517	60,835	0,101	-3,991	-2,910	1,169
^b Benzene_MeNH2_dimer	3,451	3,593	0,020	57,012	47,165	96,963	-3,438	-3,230	0,043
^b Benzene_PyridineTS_dimer	4,891	4,893	0,000	61,937	60,067	3,497	-2,946	-3,330	0,147
^b Pyridine_PyridineTS_dimer	4,933	4,864	0,005	144,903	144,540	0,132	-3,047	-3,540	0,243
^b Benzene_BenzeneTS_dimer	4,896	4,899	0,000	153,954	153,886	0,005	-2,604	-2,880	0,076
^b Benzene_Benzenetππ_dimer	3,776	3,865	0,008	-118,624	-118,889	0,070	-2,907	-2,820	0,008
^b Pyridine_Pyridinetππ_dimer	3,596	3,696	0,010	-111,436	-109,925	2,283	-4,084	-3,900	0,034
^b Benzene_Uracilπππ_dimer	3,400	3,402	0,000	-65,764	-67,200	2,062	-5,236	-5,710	0,225
^c Ethene_ethine_dimer	4,410	4,422	0,000	179,997	180,000	0,000	-0,991	-1,530	0,291
^c Indole_benzenets_dimer	4,958	4,884	0,005	-117,756	-117,812	0,003	-4,658	-7,030	5,626
^c Phenol_dimer	4,939	4,921	0,000	-124,153	-126,869	7,377	-7,872	-7,050	0,676
^c Pyridine_Uracilπππ_dimer	3,354	3,350	0,000	-156,714	-157,621	0,823	-6,712	-6,820	0,012
^c MeNH2_Peptide_dimer	3,697	3,636	0,004	29,544	7,209	498,852	-6,401	-5,420	0,962
^c Uracil_Ethyne_dimer	3,320	3,275	0,002	80,480	80,602	0,015	-2,494	-3,740	1,553
^c MeNH2_dimer	3,587	3,440	0,022	-15,695	-6,667	81,505	-4,940	-4,160	0,608

Continuação da Tabela 10.15

^a Benzene_Ethyne_dimer	4,133	4,128	0,000	179,617	179,621	0,000	-1,903	-2,870	0,935
^a Benzene_AcNH2_dimer	4,567	4,718	0,023	-124,699	-122,901	3,233	-4,026	-4,360	0,112
^a Benzene_Water_dimer	3,068	3,335	0,071	54,427	37,591	283,451	-3,852	-3,280	0,327
^a Benzene_MeOH_dimer	3,404	3,433	0,001	73,935	76,904	8,815	-3,759	-4,190	0,186
^a PyridineCHN_dimer	5,901	5,838	0,004	0,399	0,455	0,003	-3,615	-4,150	0,286
^a Peptide_Ethene_dimer	3,490	3,588	0,010	-38,541	-33,853	21,977	-2,903	-3,000	0,009

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.16. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM7.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Ammonia_dimer	3,255	3,209	0,002	-59,450	-61,907	6,037	-4,400	-3,170	1,513
^a Formic_acid_dimer	3,023	2,993	0,001	-0,004	0,000	0,000	-17,188	-18,610	2,022
^a Uracil_dimer_hb	6,116	6,075	0,002	-0,188	0,000	0,035	-18,140	-20,650	6,300
^a 2_pyridoxine_2_aminopyridine	5,302	5,136	0,028	-37,435	-6,909	931,837	-17,416	-16,710	0,498
^a Water_dimer(S66)	2,953	2,929	0,001	81,505	81,086	0,176	-4,898	-4,920	0,000
^a Water_MeNH2_dimer	3,427	3,336	0,008	125,491	127,724	4,986	-6,970	-6,910	0,004
^a Water_Peptide_dimer	3,665	3,814	0,022	85,858	85,767	0,008	-9,025	-8,100	0,856
^a MeOH_dimer	3,460	3,432	0,001	-66,185	-60,661	30,515	-4,788	-5,760	0,945
^a MeOH_MeNH2_dimer	3,442	3,329	0,013	-42,984	-41,293	2,859	-6,462	-7,550	1,184
^a MeOH_Peptide_dimer	4,146	4,148	0,000	162,078	158,325	14,085	-8,504	-8,230	0,075
^a MeOH_Water_dimer	3,296	3,223	0,005	157,146	149,883	52,751	-4,397	-5,010	0,376
^a Peptide_dimer	4,683	4,689	0,000	43,629	43,520	0,012	-9,104	-8,630	0,225
^a Peptide_Water_dimer	3,829	3,819	0,000	106,935	109,300	5,593	-6,239	-5,120	1,252
^a UracilBP_dimer	5,783	5,723	0,004	-179,949	-179,991	0,002	-15,158	-17,180	4,088
^a AcOH_dimer	3,979	3,962	0,000	-95,256	-95,108	0,022	-17,558	-19,090	2,347
^a AcNH2_dimer	4,271	4,217	0,003	-91,207	-90,184	1,047	-15,231	-16,260	1,059
^a AcNH2_Uracil_dimer	5,115	5,072	0,002	-8,935	-1,403	56,731	-17,762	-19,190	2,039
^a Ethyne_Water_dimer	3,955	3,945	0,000	167,100	167,829	0,531	-1,379	-2,850	2,164
^a Ethyne_AcOH_dimer	3,926	3,908	0,000	90,416	90,839	0,179	-2,371	-4,870	6,245
^b Methane_dimer	3,716	3,718	0,000	-145,019	-145,002	0,000	-0,361	-0,530	0,029
^b Ethene_dimer	3,721	3,718	0,000	87,172	87,910	0,545	-1,072	-1,510	0,192
^b Benzene_methane	3,712	3,716	0,000	-121,218	-121,222	0,000	-1,802	-1,500	0,091

Continuação da Tabela 10.16

^b Uracil_dimer_stack	3,395	3,166	0,052	-181,000	-177,752	10,550	-8,393	-10,120	2,983
^b Benzene_Ethene_dimer	3,783	3,508	0,076	-147,385	-146,616	0,591	-2,229	-1,430	0,638
^b Uracil_Ethene_dimer	3,598	3,318	0,078	-15,641	-17,684	4,174	-2,889	-3,380	0,241
^b Pyridine_Ethene_dimer	3,735	3,439	0,088	120,477	121,365	0,789	-2,398	-1,870	0,279
^b Pentane_dimer	3,831	3,829	0,000	-20,966	-21,881	0,837	-4,074	-3,780	0,086
^b Benzene_Cyclopentane_dimer	3,786	3,972	0,035	111,685	108,527	9,973	-4,271	-3,580	0,477
^b Benzene_Neopentane_dimer	4,227	4,507	0,078	150,376	150,195	0,033	-4,402	-2,900	2,256
^b Uracil_Cyclopentane_dimer	3,690	3,752	0,004	-111,022	-97,333	187,389	-4,885	-4,140	0,555
^b Uracil_Neopentane_dimer	4,327	4,330	0,000	105,864	105,188	0,457	-3,490	-3,710	0,048
^b Ethene_Pentane_dimer	3,747	3,749	0,000	133,451	137,689	17,961	-2,144	-2,010	0,018
^b Peptide_Pentane_dimer	3,600	3,610	0,000	122,823	120,157	7,108	-4,027	-4,260	0,054
^b Pentane_AcOH_dimer	3,723	3,735	0,000	60,638	60,835	0,039	-2,783	-2,910	0,016
^b Benzene_MeNH2_dimer	3,586	3,593	0,000	47,180	47,165	0,000	-3,528	-3,230	0,089
^b Benzene_PyridineTS_dimer	4,756	4,893	0,019	63,722	60,067	13,359	-3,622	-3,330	0,085
^b Pyridine_PyridineTS_dimer	4,732	4,864	0,017	146,059	144,540	2,307	-3,461	-3,540	0,006
^b Benzene_BenzeneTS_dimer	4,767	4,899	0,017	153,490	153,886	0,157	-3,316	-2,880	0,190
^b Benzene_Benzenetππ_dimer	4,004	3,865	0,019	-119,311	-118,889	0,178	-4,487	-2,820	2,779
^b Pyridine_Pyridinetππ_dimer	3,673	3,696	0,001	-110,414	-109,925	0,239	-5,682	-3,900	3,176
^b Benzene_Uracilπππ_dimer	3,593	3,402	0,036	-69,856	-67,200	7,054	-6,210	-5,710	0,250
^c Ethene_ethine_dimer	4,413	4,422	0,000	179,998	180,000	0,000	-0,951	-1,530	0,335
^c Indole_benzenets_dimer	4,882	4,884	0,000	-117,801	-117,812	0,000	-5,862	-7,030	1,364
^c Phenol_dimer	4,925	4,921	0,000	-122,462	-126,869	19,422	-6,621	-7,050	0,184
^c Pyridine_Uracilπππ_dimer	3,604	3,350	0,065	-157,397	-157,621	0,050	-7,243	-6,820	0,179
^c MeNH2_Peptide_dimer	4,098	3,636	0,213	15,475	7,209	68,327	-7,329	-5,420	3,644
^c Uracil_Ethyne_dimer	3,639	3,275	0,132	78,545	80,602	4,231	-2,429	-3,740	1,719
^c MeNH2_dimer	3,643	3,440	0,041	-36,900	-6,667	914,034	-6,216	-4,160	4,227

Continuação da Tabela 10.16

^a Benzene_Ethyne_dimer	4,124	4,128	0,000	179,620	179,621	0,000	-2,025	-2,870	0,714
^a Benzene_AcNH2_dimer	4,418	4,718	0,090	-123,412	-122,901	0,261	-3,858	-4,360	0,252
^a Benzene_Water_dimer	3,322	3,335	0,000	37,552	37,591	0,002	-2,816	-3,280	0,215
^a Benzene_MeOH_dimer	3,441	3,433	0,000	76,417	76,904	0,237	-3,407	-4,190	0,613
^a PyridineCHN_dimer	5,852	5,838	0,000	0,465	0,455	0,000	-3,764	-4,150	0,149
^a Peptide_Ethene_dimer	3,554	3,588	0,001	-38,280	-33,853	19,598	-2,502	-3,000	0,248

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.17. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método RM1-DM1.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Calor de Formação (ΔH_f)		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Ammonia_dimer	3,515	3,209	0,094	-52,578	-61,907	87,030	-1,734	-3,170	2,062
^a Formic_acid_dimer	2,975	2,993	0,000	0,000	0,000	0,000	-8,349	-18,610	105,288
^a Uracil_dimer_hb	6,028	6,075	0,002	-0,016	0,000	0,000	-20,919	-20,650	0,072
^a 2_pyridoxine_2_aminopyridine	5,127	5,136	0,000	-11,048	-6,909	17,131	-18,781	-16,710	4,289
^a Water_dimer(S66)	3,002	2,929	0,005	101,176	81,086	403,608	-4,790	-4,920	0,017
^a Water_MeNH2_dimer	3,029	3,336	0,094	119,360	127,724	69,956	-7,217	-6,910	0,094
^a Water_Peptide_dimer	3,670	3,814	0,021	85,533	85,767	0,055	-9,617	-8,100	2,301
^a MeOH_dimer	3,432	3,432	0,000	-60,661	-60,661	0,000	-5,177	-5,760	0,340
^a MeOH_MeNH2_dimer	3,329	3,329	0,000	-41,293	-41,293	0,000	-4,975	-7,550	6,631
^a MeOH_Peptide_dimer	4,148	4,148	0,000	158,325	158,325	0,000	-4,517	-8,230	13,786
^a MeOH_Water_dimer	3,223	3,223	0,000	149,884	149,883	0,000	-4,030	-5,010	0,960
^a Peptide_dimer	4,689	4,689	0,000	43,520	43,520	0,000	-2,897	-8,630	32,867
^a Peptide_Water_dimer	3,837	3,819	0,000	106,737	109,300	6,569	-7,427	-5,120	5,322
^a UracilBP_dimer	5,690	5,723	0,001	-179,995	-179,991	0,000	-18,007	-17,180	0,684
^a AcOH_dimer	3,929	3,962	0,001	-95,595	-95,108	0,237	-20,842	-19,090	3,070
^a AcNH2_dimer	4,139	4,217	0,006	-90,352	-90,184	0,028	-13,630	-16,260	6,917
^a AcNH2_Uracil_dimer	5,017	5,072	0,003	-0,985	-1,403	0,175	-18,337	-19,190	0,728
^a Ethyne_Water_dimer	4,292	3,945	0,120	151,763	167,829	258,116	-1,602	-2,850	1,558
^a Ethyne_AcOH_dimer	3,908	3,908	0,000	90,834	90,839	0,000	-3,091	-4,870	3,165
^b Methane_dimer	3,773	3,718	0,003	-144,943	-145,002	0,003	-0,603	-0,530	0,005
^b Ethene_dimer	3,762	3,718	0,002	87,786	87,910	0,015	-1,950	-1,510	0,194
^b Benzene_methane	3,678	3,716	0,001	-121,302	-121,222	0,006	-2,310	-1,500	0,656

Continuação da Tabela 10.17

^b Uracil_dimer_stack	3,673	3,166	0,257	-161,337	-177,752	269,452	-9,870	-10,120	0,063
^b Benzene_Ethene_dimer	4,138	3,508	0,397	-148,220	-146,616	2,573	-1,503	-1,430	0,005
^b Uracil_Ethene_dimer	4,061	3,318	0,552	-12,662	-17,684	25,220	-1,905	-3,380	2,176
^b Pyridine_Ethene_dimer	4,128	3,439	0,475	120,862	121,365	0,253	-1,463	-1,870	0,166
^b Pentane_dimer	3,829	3,829	0,000	-21,881	-21,881	0,000	0,341	-3,780	16,983
^b Benzene_Cyclopentane_dimer	3,972	3,972	0,000	108,527	108,527	0,000	-6,146	-3,580	6,584
^b Benzene_Neopentane_dimer	4,507	4,507	0,000	150,195	150,195	0,000	-3,918	-2,900	1,036
^b Uracil_Cyclopentane_dimer	3,765	3,752	0,000	-102,114	-97,333	22,858	-7,682	-4,140	12,546
^b Uracil_Neopentane_dimer	5,077	4,330	0,558	105,149	105,188	0,002	-3,339	-3,710	0,138
^b Ethene_Pentane_dimer	3,749	3,749	0,000	137,689	137,689	0,000	-0,256	-2,010	3,077
^b Peptide_Pentane_dimer	3,610	3,610	0,000	120,157	120,157	0,000	0,370	-4,260	21,437
^b Pentane_AcOH_dimer	3,735	3,735	0,000	60,835	60,835	0,000	-1,682	-2,910	1,508
^b Benzene_MeNH2_dimer	3,809	3,593	0,047	51,533	47,165	19,079	-2,981	-3,230	0,062
^b Benzene_PyridineTS_dimer	4,893	4,893	0,000	60,067	60,067	0,000	-3,359	-3,330	0,001
^b Pyridine_PyridineTS_dimer	5,017	4,864	0,023	143,999	144,540	0,293	-2,839	-3,540	0,491
^b Benzene_BenzeneTS_dimer	4,899	4,899	0,000	153,886	153,886	0,000	-5,215	-2,880	5,452
^b Benzene_Benzenetpp_dimer	3,865	3,865	0,000	-118,889	-118,889	0,000	-7,550	-2,820	22,373
^b Pyridine_Pyridinetpp_dimer	3,701	3,696	0,000	-110,116	-109,925	0,036	-6,579	-3,900	7,177
^b Benzene_Uraciltpp_dimer	3,411	3,402	0,000	-65,972	-67,200	1,508	-11,187	-5,710	29,998
^c Ethene_ethine_dimer	4,300	4,422	0,015	179,985	180,000	0,000	-1,660	-1,530	0,017
^c Indole_benzenets_dimer	4,884	4,884	0,000	-117,812	-117,812	0,000	-4,296	-7,030	7,475
^c Phenol_dimer	4,921	4,921	0,000	-126,869	-126,869	0,000	-8,043	-7,050	0,986
^c Pyridine_Uraciltpp_dimer	3,358	3,350	0,000	-157,110	-157,621	0,261	-11,949	-6,820	26,307
^c MeNH2_Peptide_dimer	3,636	3,636	0,000	7,209	7,209	0,000	-0,466	-5,420	24,542
^c Uracil_Ethyne_dimer	3,277	3,275	0,000	80,249	80,602	0,125	-5,778	-3,740	4,153
^c MeNH2_dimer	4,071	3,440	0,398	73,263	-6,667	6388,805	-2,559	-4,160	2,563

Continuação da Tabela 10.17

^a Benzene_Ethyne_dimer	4,128	4,128	0,000	179,616	179,621	0,000	-3,647	-2,870	0,604
^a Benzene_AcNH2_dimer	4,718	4,718	0,000	-122,901	-122,901	0,000	-3,449	-4,360	0,830
^a Benzene_Water_dimer	3,335	3,335	0,000	37,591	37,591	0,000	-4,506	-3,280	1,503
^a Benzene_MeOH_dimer	3,433	3,433	0,000	76,904	76,904	0,000	-6,036	-4,190	3,408
^a PyridineCHN_dimer	5,995	5,838	0,025	0,498	0,455	0,002	-2,961	-4,150	1,414
^a Peptide_Ethene_dimer	3,588	3,588	0,000	-33,853	-33,853	0,000	0,409	-3,000	11,621

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.18. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método RM1-DM2.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro (Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Ammonia_dimer	3,503	3,209	0,086	-52,570	-61,907	87,180	-2,121	-3,170	1,100
^a Formic_acid_dimer	2,977	2,993	0,000	0,020	0,000	0,000	-19,911	-18,610	1,693
² Uracil_dimer_hb	6,029	6,075	0,002	0,013	0,000	0,000	-18,983	-20,650	2,779
^a 2_pyridoxine_2_aminopyridine	5,014	5,136	0,015	0,412	-6,909	53,597	-17,772	-16,710	1,128
^a Water_dimer(S66)	3,000	2,929	0,005	96,412	81,086	234,886	-5,685	-4,920	0,585
^a Water_MeNH2_dimer	3,029	3,336	0,094	118,725	127,724	80,982	-7,325	-6,910	0,172
^a Water_Peptide_dimer	3,668	3,814	0,021	85,736	85,767	0,001	-10,630	-8,100	6,401
^a MeOH_dimer	3,445	3,432	0,000	-54,977	-60,661	32,308	-6,601	-5,760	0,707
^a MeOH_MeNH2_dimer	3,250	3,329	0,006	-38,972	-41,293	5,387	-7,685	-7,550	0,018
^a MeOH_Peptide_dimer	4,296	4,148	0,022	116,175	158,325	1776,623	-9,604	-8,230	1,888
^a MeOH_Water_dimer	3,164	3,223	0,003	118,606	149,883	978,251	-7,254	-5,010	5,036
^a Peptide_dimer	4,768	4,689	0,006	23,971	43,520	382,163	-7,409	-8,630	1,491
^a Peptide_Water_dimer	4,003	3,819	0,034	136,957	109,300	764,910	-4,010	-5,120	1,232
^a UracilBP_dimer	5,693	5,723	0,001	-179,989	-179,991	0,000	-16,841	-17,180	0,115
^a AcOH_dimer	3,917	3,962	0,002	-96,226	-95,108	1,250	-21,146	-19,090	4,227
^a AcNH2_dimer	4,139	4,217	0,006	-90,227	-90,184	0,002	-13,793	-16,260	6,086
^a AcNH2_Uracil_dimer	5,020	5,072	0,003	-0,456	-1,403	0,897	-17,122	-19,190	4,277
^a Ethyne_Water_dimer	4,290	3,945	0,119	149,156	167,829	348,681	-1,460	-2,850	1,932
^a Ethyne_AcOH_dimer	4,080	3,908	0,030	89,887	90,839	0,906	-2,956	-4,870	3,663
^b Methane_dimer	3,938	3,718	0,048	-144,593	-145,002	0,167	-0,458	-0,530	0,005
^b Ethene_dimer	3,792	3,718	0,005	87,401	87,910	0,259	-1,374	-1,510	0,018

Continuação da Tabela 10.18

^b Benzene_methane_dimer	3,677	3,716	0,002	-121,315	-121,222	0,009	-1,433	-1,500	0,004
^b Uracil_dimer_stack	3,160	3,166	0,000	-177,122	-177,752	0,397	-10,897	-10,120	0,604
^b Benzene_Ethene_dimer	4,652	3,508	1,309	-148,763	-146,616	4,610	-0,938	-1,430	0,242
^b Uracil_Ethene_dimer	4,400	3,318	1,171	-12,421	-17,684	27,699	-1,676	-3,380	2,904
^b Pyridine_Ethene_dimer	4,566	3,439	1,270	121,155	121,365	0,044	-1,105	-1,870	0,585
^b Pentane_dimer	4,034	3,829	0,042	-20,772	-21,881	1,230	-5,135	-3,780	1,836
^b Benzene_Cyclopentane_dimer	4,003	3,972	0,001	111,402	108,527	8,266	-3,469	-3,580	0,012
^b Benzene_Neopentane_dimer	4,395	4,507	0,013	153,387	150,195	10,189	-4,040	-2,900	1,300
^b Uracil_Cyclopentane_dimer	4,753	3,752	1,002	-47,383	-97,333	2495,003	-3,249	-4,140	0,794
^b Uracil_Neopentane_dimer	5,338	4,330	1,016	105,540	105,188	0,124	-2,129	-3,710	2,500
^b Ethene_Pentane_dimer	4,008	3,749	0,067	146,635	137,689	80,031	-2,559	-2,010	0,301
^b Peptide_Pentane_dimer	4,161	3,610	0,304	160,624	120,157	1637,578	-4,186	-4,260	0,005
^b Pentane_AcOH_dimer	4,540	3,735	0,648	104,647	60,835	1919,491	-3,012	-2,910	0,010
^b Benzene_MeNH2_dimer	3,889	3,593	0,088	54,494	47,165	53,714	-2,715	-3,230	0,265
^b Benzene_PyridineTS_dimer	5,049	4,893	0,024	49,160	60,067	118,963	-3,000	-3,330	0,109
^b Pyridine_PyridineTS_dimer	5,245	4,864	0,145	136,399	144,540	66,276	-2,388	-3,540	1,327
^b Benzene_BenzeneTS_dimer	5,045	4,899	0,021	146,102	153,886	60,591	-2,726	-2,880	0,024
^b Benzene_Benzenetpp_dimer	4,780	3,865	0,837	-119,410	-118,889	0,271	-2,099	-2,820	0,520
^b Pyridine_Pyridinetpp_dimer	4,819	3,696	1,261	-114,008	-109,925	16,671	-2,536	-3,900	1,860
^b Benzene_Uraciltpp_dimer	5,008	3,402	2,579	-81,584	-67,200	206,899	-5,486	-5,710	0,050
^c Ethene_ethine_dimer	4,300	4,422	0,015	179,987	180,000	0,000	-1,324	-1,530	0,042
^c Indole_benzeneTS_dimer	5,095	4,884	0,045	-116,519	-117,812	1,672	-4,938	-7,030	4,376
^c Phenol_dimer	5,743	4,921	0,676	-112,526	-126,869	205,722	-5,268	-7,050	3,176
^c Pyridine_Uraciltpp_dimer	6,078	3,350	7,442	-146,876	-157,621	115,455	-6,383	-6,820	0,191
^c MeNH2_Peptide_dimer	4,088	3,636	0,204	-1,233	7,209	71,267	-4,248	-5,420	1,374
^c Uracil_Ethyne_dimer	5,839	3,275	6,574	82,621	80,602	4,076	-1,740	-3,740	4,000

Continuação da Tabela 10.18.

^a Benzene_Ethyne_dimer	4,176	4,128	0,002	179,658	179,621	0,001	-2,155	-2,870	0,511
^a Benzene_AcNH2_dimer	4,972	4,718	0,065	-152,693	-122,901	887,563	-3,448	-4,360	0,832
^a Benzene_Water_dimer	3,139	3,335	0,038	47,756	37,591	103,327	-3,931	-3,280	0,424
^a Benzene_MeOH_dimer	3,697	3,433	0,070	79,010	76,904	4,435	-3,250	-4,190	0,884
^a PyridineCHN_dimer	6,095	5,838	0,066	0,600	0,455	0,021	-3,278	-4,150	0,760
^a Peptide_Ethene_dimer	4,442	3,588	0,729	52,368	-33,853	7434,061	-1,620	-3,000	1,904

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.19. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6-DM1.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Ammonia_dimer	3,262	3,209	0,003	-60,861	-61,907	1,094	-3,499	-3,170	0,108
^a Formic_acid_dimer	3,057	2,993	0,004	0,001	0,000	0,000	-18,311	-18,610	0,089
^a Uracil_dimer_hb	6,142	6,075	0,004	0,003	0,000	0,000	-19,580	-20,650	1,145
^a 2_pyridoxine_2_aminopyridine	5,275	5,136	0,019	-16,300	-6,909	88,191	-14,420	-16,710	5,244
^a Water_dimer(S66)	2,928	2,929	0,000	80,607	81,086	0,229	-6,072	-4,920	1,327
^a Water_MeNH2_dimer	3,419	3,336	0,007	126,491	127,724	1,520	-6,111	-6,910	0,638
^a Water_Peptide_dimer	3,818	3,814	0,000	85,228	85,767	0,291	-9,788	-8,100	2,849
^a MeOH_dimer	3,459	3,432	0,001	-66,299	-60,661	31,787	-6,774	-5,760	1,028
^a MeOH_MeNH2_dimer	3,424	3,329	0,009	-42,323	-41,293	1,061	-5,958	-7,550	2,534
^a MeOH_Peptide_dimer	4,123	4,148	0,001	110,505	158,325	2286,752	-10,547	-8,230	5,368
^a MeOH_Water_dimer	3,248	3,223	0,001	158,303	149,883	70,896	-5,684	-5,010	0,454
^a Peptide_dimer	4,488	4,689	0,040	60,344	43,520	283,047	-10,093	-8,630	2,140
^a Peptide_Water_dimer	3,819	3,819	0,000	107,309	109,300	3,964	-5,762	-5,120	0,412
^a UracilBP_dimer	5,793	5,723	0,005	-180,026	-179,991	0,001	-17,246	-17,180	0,004
^a AcOH_dimer	4,018	3,962	0,003	-95,535	-95,108	0,182	-18,521	-19,090	0,324
^a AcNH2_dimer	4,244	4,217	0,001	-90,320	-90,184	0,018	-16,491	-16,260	0,053
^a AcNH2_Uracil_dimer	5,116	5,072	0,002	-1,326	-1,403	0,006	-19,338	-19,190	0,022
^a Ethyne_Water_dimer	3,956	3,945	0,000	167,863	167,829	0,001	-2,448	-2,850	0,162
^a Ethyne_AcOH_dimer	3,940	3,908	0,001	90,611	90,839	0,052	-3,586	-4,870	1,649
^b Methane_dimer	3,716	3,718	0,000	-145,013	-145,002	0,000	-0,561	-0,530	0,001
^b Ethene_dimer	3,719	3,718	0,000	87,424	87,910	0,236	-1,546	-1,510	0,001
^b Benzene_methane	3,718	3,716	0,000	-121,196	-121,222	0,001	-1,470	-1,500	0,001

Continuação da Tabela 10.19

^b Uracil_dimer_stack	3,221	3,166	0,003	-179,159	-177,752	1,980	-10,421	-10,120	0,091
^b Benzene_Ethene_dimer	3,512	3,508	0,000	-146,827	-146,616	0,045	-1,052	-1,430	0,143
^b Uracil_Ethene_dimer	3,318	3,318	0,000	-17,242	-17,684	0,195	-3,050	-3,380	0,109
^b Pyridine_Ethene_dimer	3,442	3,439	0,000	120,778	121,365	0,345	-1,576	-1,870	0,086
^b Pentane_dimer	3,834	3,829	0,000	-20,510	-21,881	1,880	-4,876	-3,780	1,201
^b Benzene_Cyclopentane_dimer	3,957	3,972	0,000	113,102	108,527	20,931	-2,883	-3,580	0,486
^b Benzene_Neopentane_dimer	4,504	4,507	0,000	150,234	150,195	0,002	-2,680	-2,900	0,048
^b Uracil_Cyclopentane_dimer	3,744	3,752	0,000	-104,578	-97,333	52,490	-4,965	-4,140	0,681
^b Uracil_Neopentane_dimer	4,327	4,330	0,000	106,160	105,188	0,945	-3,975	-3,710	0,070
^b Ethene_Pentane_dimer	3,757	3,749	0,000	134,693	137,689	8,976	-2,460	-2,010	0,203
^b Peptide_Pentane_dimer	3,543	3,610	0,004	123,389	120,157	10,446	-6,478	-4,260	4,920
^b Pentane_AcOH_dimer	3,635	3,735	0,010	57,875	60,835	8,762	-5,099	-2,910	4,792
^b Benzene_MeNH2_dimer	3,587	3,593	0,000	47,032	47,165	0,018	-3,420	-3,230	0,036
^b Benzene_PyridineTS_dimer	4,892	4,893	0,000	61,661	60,067	2,541	-2,895	-3,330	0,189
^b Pyridine_PyridineTS_dimer	4,866	4,864	0,000	145,075	144,540	0,286	-3,149	-3,540	0,153
^b Benzene_BenzeneTS_dimer	4,898	4,899	0,000	153,887	153,886	0,000	-2,473	-2,880	0,166
^b Benzene_Benzenetππ_dimer	3,866	3,865	0,000	-118,861	-118,889	0,001	-1,952	-2,820	0,753
^b Pyridine_Pyridinetππ_dimer	3,697	3,696	0,000	-111,160	-109,925	1,525	-3,412	-3,900	0,238
^b Benzene_Uracilπππ_dimer	3,414	3,402	0,000	-66,056	-67,200	1,309	-5,284	-5,710	0,181
^c Ethene_ethine_dimer	4,413	4,422	0,000	179,997	180,000	0,000	-1,008	-1,530	0,272
^c Indole_benzenets_dimer	4,917	4,884	0,001	-117,775	-117,812	0,001	-5,126	-7,030	3,625
^c Phenol_dimer	4,936	4,921	0,000	-121,747	-126,869	26,235	-7,900	-7,050	0,723
^c Pyridine_Uracilπππ_dimer	3,370	3,350	0,000	-156,714	-157,621	0,823	-7,147	-6,820	0,107
^c MeNH2_Peptide_dimer	3,683	3,636	0,002	16,094	7,209	78,943	-7,342	-5,420	3,694
^c Uracil_Ethyne_dimer	3,287	3,275	0,000	80,990	80,602	0,151	-2,593	-3,740	1,316
^c MeNH2_dimer	3,546	3,440	0,011	-10,733	-6,667	16,532	-4,067	-4,160	0,009

Continuação da Tabela 10.19

^a Benzene_Ethyne_dimer	4,128	4,128	0,000	179,609	179,621	0,000	-2,112	-2,870	0,575
^a Benzene_AcNH2_dimer	4,639	4,718	0,006	-122,841	-122,901	0,004	-4,562	-4,360	0,041
^a BenzeneWaterOHpi	3,317	3,335	0,000	37,550	37,591	0,002	-3,935	-3,280	0,429
^a Benzene_MeOH_dimer	3,446	3,433	0,000	76,507	76,904	0,158	-4,284	-4,190	0,009
^a PyridineCHN_dimer	5,868	5,838	0,001	0,499	0,455	0,002	-4,287	-4,150	0,019
^a Peptide_Ethene_dimer	3,527	3,588	0,004	-33,064	-33,853	0,623	-3,346	-3,000	0,120

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.20. Dados experimentais e calculados para o conjunto teste pelo método PM6-DM2.

Estruturas	Centro de Massa			Diedro			Energia		
	Calc. (Å)	Exp. (Å)	Erro(Å) ²	Calc. (°)	Exp. (°)	Erro (°) ²	Calc. (kcal/mol)	Exp. (kcal/mol)	Erro (kcal/mol) ²
^a Ammonia_dimer	3,251	3,209	0,002	-60,858	-61,907	1,100	-3,380	-3,170	0,044
^a Formic_acid_dimer	3,057	2,993	0,004	0,000	0,000	0,000	-18,691	-18,610	0,007
^a Uracil_dimer_hb	6,141	6,075	0,004	0,005	0,000	0,000	-19,793	-20,650	0,734
^a 2_pyridoxine_2_aminopyridine	5,274	5,136	0,019	-16,245	-6,909	87,161	-14,348	-16,710	5,579
^a Water_dimer(S66)	2,928	2,929	0,000	80,601	81,086	0,235	-5,974	-4,920	1,111
^a Water_MeNH2_dimer	3,420	3,336	0,007	126,471	127,724	1,570	-5,992	-6,910	0,843
^a Water_Peptide_dimer	3,820	3,814	0,000	85,244	85,767	0,274	-9,661	-8,100	2,437
^a MeOH_dimer	3,459	3,432	0,001	-66,299	-60,661	31,787	-6,667	-5,760	0,823
^a MeOH_MeNH2_dimer	3,425	3,329	0,009	-42,334	-41,293	1,084	-5,799	-7,550	3,066
^a MeOH_Peptide_dimer	4,118	4,148	0,001	112,012	158,325	2144,894	-10,470	-8,230	5,018
^a MeOH_Water_dimer	3,248	3,223	0,001	158,215	149,883	69,422	-5,595	-5,010	0,342
^a Peptide_dimer	4,594	4,689	0,009	52,285	43,520	76,825	-9,332	-8,630	0,493
^a Peptide_Water_dimer	3,819	3,819	0,000	107,309	109,300	3,964	-5,661	-5,120	0,293
^a UracilBP_dimer	5,793	5,723	0,005	-180,026	-179,991	0,001	-17,416	-17,180	0,056
^a AcOH_dimer	4,018	3,962	0,003	-95,540	-95,108	0,187	-18,900	-19,090	0,036
^a AcNH2_dimer	4,245	4,217	0,001	-90,377	-90,184	0,037	-16,502	-16,260	0,059
^a AcNH2_Uracil_dimer	5,116	5,072	0,002	-1,329	-1,403	0,005	-19,503	-19,190	0,098
^a Ethyne_Water_dimer	3,955	3,945	0,000	167,856	167,829	0,001	-2,358	-2,850	0,242
^a Ethyne_AcOH_dimer	3,942	3,908	0,001	90,564	90,839	0,076	-3,467	-4,870	1,968
^b Methane_dimer	3,716	3,718	0,000	-145,010	-145,002	0,000	-0,468	-0,530	0,004
^b Ethene_dimer	3,719	3,718	0,000	87,424	87,910	0,236	-1,366	-1,510	0,021
^b Benzene_methane	3,718	3,716	0,000	-121,202	-121,222	0,000	-1,313	-1,500	0,035

Continuação da Tabela 10.20

^b Uracil_dimer_stack	3,222	3,166	0,003	-179,225	-177,752	2,170	-10,587	-10,120	0,218
^b Benzene_Ethene_dimer	3,512	3,508	0,000	-146,827	-146,616	0,045	-0,933	-1,430	0,247
^b Uracil_Ethene_dimer	3,318	3,318	0,000	-17,260	-17,684	0,180	-2,902	-3,380	0,228
^b Pyridine_Ethene_dimer	3,442	3,439	0,000	120,775	121,365	0,348	-1,465	-1,870	0,164
^b Pentane_dimer	3,833	3,829	0,000	-20,581	-21,881	1,690	-4,117	-3,780	0,114
^b Benzene_Cyclopentane_dimer	3,958	3,972	0,000	113,098	108,527	20,894	-2,537	-3,580	1,088
^b Benzene_Neopentane_dimer	4,501	4,507	0,000	150,256	150,195	0,004	-2,408	-2,900	0,242
^b Uracil_Cyclopentane_dimer	3,645	3,752	0,011	-106,867	-97,333	90,897	-4,982	-4,140	0,709
^b Uracil_Neopentane_dimer	4,328	4,330	0,000	106,136	105,188	0,899	-3,631	-3,710	0,006
^b Ethene_Pentane_dimer	3,752	3,749	0,000	134,157	137,689	12,475	-2,131	-2,010	0,015
^b Peptide_Pentane_dimer	3,556	3,610	0,003	123,528	120,157	11,364	-5,822	-4,260	2,440
^b Pentane_AcOH_dimer	3,625	3,735	0,012	57,569	60,835	10,667	-4,726	-2,910	3,298
^b Benzene_MeNH2_dimer	3,589	3,593	0,000	46,949	47,165	0,047	-3,182	-3,230	0,002
^b Benzene_PyridineTS_dimer	4,892	4,893	0,000	61,661	60,067	2,541	-2,695	-3,330	0,403
^b Pyridine_PyridineTS_dimer	4,885	4,864	0,000	144,910	144,540	0,137	-2,936	-3,540	0,365
^b Benzene_BenzeneTS_dimer	4,898	4,899	0,000	153,886	153,886	0,000	-2,279	-2,880	0,361
^b Benzene_Benzenetpp_dimer	3,866	3,865	0,000	-118,861	-118,889	0,001	-1,808	-2,820	1,024
^b Pyridine_Pyridinetpp_dimer	3,697	3,696	0,000	-111,160	-109,925	1,525	-3,297	-3,900	0,364
^b Benzene_Uraciltpp_dimer	3,414	3,402	0,000	-66,089	-67,200	1,234	-5,203	-5,710	0,257
^c Ethene_ethine_dimer	4,413	4,422	0,000	179,997	180,000	0,000	-0,935	-1,530	0,354
^c Indole_benzeneTS_dimer	4,927	4,884	0,002	-117,774	-117,812	0,001	-4,852	-7,030	4,744
^c Phenol_dimer	4,933	4,921	0,000	-124,020	-126,869	8,117	-7,682	-7,050	0,399
^c Pyridine_Uraciltpp_dimer	3,368	3,350	0,000	-156,720	-157,621	0,812	-7,165	-6,820	0,119
^c MeNH2_Peptide_dimer	3,680	3,636	0,002	16,296	7,209	82,574	-7,261	-5,420	3,389
^c Uracil_Ethyne_dimer	3,293	3,275	0,000	80,946	80,602	0,118	-2,536	-3,740	1,450
^c MeNH2_dimer_dimer	3,545	3,440	0,011	-10,753	-6,667	16,695	-3,867	-4,160	0,086

Continuação da Tabela 10.20

^a Benzene_Ethyne_dimer	4,128	4,128	0,000	179,609	179,621	0,000	-1,976	-2,870	0,799
^a Benzene_AcNH2_dimer	4,704	4,718	0,000	-122,890	-122,901	0,000	-4,255	-4,360	0,011
^a Benzene_Water_dimer	3,316	3,335	0,000	37,540	37,591	0,003	-3,763	-3,280	0,233
^a Benzene_MeOH_dimer	3,450	3,433	0,000	76,572	76,904	0,110	-4,020	-4,190	0,029
^a PyridineCHN_dimer	5,868	5,838	0,001	0,499	0,455	0,002	-4,154	-4,150	0,000
^a Peptide_Ethene_dimer	3,526	3,588	0,004	-32,861	-33,853	0,984	-3,120	-3,000	0,014

^aComplexos unidos por ligação de Hidrogênio.

^bComplexos unidos por interações do tipo de dispersão.

^cComplexos unidos por interações do tipo mistas.

Tabela 10.21. Valores de RMSD obtidos pelos métodos semiempíricos para os complexos α CDs/convidado.

Estruturas	AM1	PM3	RM1	PM6	PM7	PM6-D3	PM6-D3H4	PM6-DH2	PM6- DM1	PM6-DM2
ACDMFM	0,7119	0,4831	0,7077	0,7048	0,8750	0,6222	0,7285	0,6395	0,4829	0,4949
ACDPRO	0,4604	0,4312	0,7935	0,6085	0,4080	0,6810	0,6296	0,7360	0,4475	0,4609
BAJJAX	0,7609	0,6356	0,7794	1,0994	1,2192	1,0433	1,2498	0,7847	0,7491	0,7471
BUDKEQ	1,0309	0,8137	0,7177	1,5533	1,6240	1,6423	1,5098	1,9239	0,8950	0,8876
CHAIPL	0,5440	0,8987	0,5607	0,6285	0,7550	0,5688	0,8017	0,5498	0,5128	0,5156
GEVTOQ	0,5367	0,5117	0,6892	0,4795	0,5782	0,5114	0,6272	0,4967	0,3438	0,4410
JEJXAX	0,6425	0,6114	0,5040	1,1910	1,2429	1,1927	1,2876	1,2156	0,7927	0,7881
JUMYUL	0,6000	0,6118	0,8696	0,8297	1,1709	1,0014	1,3110	1,0003	0,5749	0,5311
PUPTEZ	0,6293	0,4849	0,4714	0,6367	0,7570	0,8629	1,3422	0,7748	0,5971	0,5973
QENTOT	0,7114	0,5289	1,0829	0,8927	1,8141	0,8408	1,3557	1,4211	0,8728	0,8728
WEXKIT	0,4335	0,3735	0,3044	0,5742	0,7814	0,7192	0,6693	0,8681	0,5610	0,5694
WEXKOZ	0,5654	0,6936	0,8703	0,6363	0,5759	0,8659	0,8184	0,7665	0,3990	0,3967
ZASYOH	0,6563	0,4238	0,6324	0,8246	0,6739	0,9038	1,1751	0,7068	0,6314	0,6335
ZEJDEX	0,5817	0,4988	1,1156	0,7052	0,6456	0,6631	1,3339	0,6889	0,6881	0,6881
Média	0,6332	0,5715	0,7213	0,8117	0,9372	0,8656	1,0600	0,8981	0,6106	0,6160

Tabela 10.22. Valores de RMSD obtidos pelos métodos semiempíricos para os complexos β CDs/convidado.

<i>Estruturas</i>	<i>AM1</i>	<i>PM3</i>	<i>RM1</i>	<i>PM6</i>	<i>PM7</i>	<i>PM6-D3</i>	<i>PM6-D3H4</i>	<i>PM6-DH2</i>	<i>PM6-DM1</i>	<i>PM6-DM2</i>
AGAZUD	0,7067	0,6568	0,9994	0,7967	0,8092	1,0580	1,0957	0,8937	0,7820	0,6883
ARUXOA	0,8173	0,7160	0,8697	1,3533	1,6493	1,4268	2,2086	1,3885	0,9386	0,9339
BEGWEQ	0,6217	0,5355	0,6084	1,1963	0,8868	1,1208	1,0067	1,0496	0,8528	0,8324
BIFGIH	1,3150	1,2449	0,8429	1,5408	1,4998	1,6424	1,5163	1,4894	0,7422	0,7416
BISTAY	0,8747	0,4439	0,8424	0,9133	1,1377	1,1281	1,2003	1,4852	0,8117	0,8270
CETKUI	0,7527	0,7324	0,6104	1,4601	1,9757	1,8286	1,9405	2,0816	0,9960	0,9933
DEBGOG	0,5769	0,7986	0,6753	1,1887	1,4482	0,9420	0,9351	1,0307	0,5832	0,5824
DEWCOY	0,7115	0,6220	0,9305	0,6854	0,9736	0,8499	1,6416	0,9725	0,6158	0,6296
DIRVOP	0,6474	0,5781	0,7529	1,2154	1,2028	1,2377	1,2746	0,9717	0,7787	0,8071
EKOGOA	0,7868	0,8848	0,5106	1,3397	0,8209	1,4131	1,6016	1,2322	0,6121	0,6856
GELKEN	1,3134	2,2647	1,3495	1,4738	1,4152	1,9305	1,5023	1,7942	1,1495	1,1296
GELKEN10	1,1596	0,9297	0,7465	0,9810	1,8070	1,1032	1,9928	1,5324	0,7703	0,7691
GUXZOO	0,9537	0,7308	1,0339	1,6097	1,8250	1,6473	1,4894	1,2019	0,6121	0,5486
HAHVIW	1,0402	0,7554	1,2969	0,9737	1,2506	1,1781	1,9213	1,0903	0,6712	1,0847
HEHJEJ	0,6090	0,4100	0,5878	1,0046	0,8834	0,9114	0,9830	1,8246	1,0485	0,6662
KUTKOZ	0,7566	0,6735	0,8236	1,8196	0,6734	1,4405	1,0417	1,2247	0,5564	1,0485
MIFHAK	0,9803	0,5486	0,9387	0,6849	1,3978	1,2417	1,4498	1,1772	0,5378	0,5483
OKUFOP	0,5507	1,2980	1,3455	1,9535	1,5641	1,3950	1,4818	1,3284	0,4702	0,5316
PACJEJ	0,7464	0,5022	0,7824	1,0747	1,5130	1,1760	1,0576	1,4706	0,6983	0,4845
PIJGIY	0,8969	0,7368	0,9019	1,4352	1,4993	1,1122	1,1531	0,8530	0,7528	0,5873
PIJGOE	0,9135	0,8491	0,5986	0,8401	1,0760	0,7787	1,3741	1,0178	0,6540	0,5839
POVSIC	0,4979	0,5561	0,8860	1,2404	1,0593	1,8285	1,2265	1,7067	0,7189	0,6595
RONWOG	0,6224	0,7103	0,5379	1,2970	1,5742	1,4150	1,4803	1,3354	0,7640	0,6108

Continuação da Tabela 10.21

WAGHAN	0,6211	0,8442	1,4528	1,1263	1,5387	1,6045	1,4806	1,5725	0,6945	0,7591
XEGTAF	0,0001	0,8533	0,6906	0,9347	1,7089	1,0645	1,3820	1,5057	0,6189	0,7115
XUHTID	0,9052	0,9643	0,8051	1,2135	1,4035	1,6951	1,5227	1,5826	0,8576	0,7014
YIYSII	0,8150	0,6024	0,8110	1,3585	1,5347	1,7957	1,0951	1,6178	0,8348	0,8744
YIYSOO	0,7232	0,5649	0,7217	1,4077	1,2422	1,6806	1,3748	1,1770	0,5290	0,8419
ZIFQOU	0,8845	0,7063	0,5883	1,3040	1,1368	1,3942	1,6122	1,4690	0,7034	0,6898
Média	0,7862	0,7832	0,8462	1,2215	1,3278	1,3462	1,4152	1,3475	0,7364	0,7432

Tabela 10.23. Valores de RMSD obtidos pela teoria do funcional da densidade, com o funcional B3LYP, para os 9 complexos de inclusão CDs/convidado.

<i>Estruturas</i>	<i>STO-3G</i>	<i>STO-3G-D3</i>	<i>3-21G</i>	<i>3-21G-D3</i>	<i>6-31G</i>	<i>6-31G-D3</i>
ACDPRO	1,2730	0,9954	0,5378	0,8317	0,6187	0,6464
BUDKEK	1,0960	1,0482	1,0316	1,0195	0,9704	0,8879
JUMYUL	1,0960	1,0482	1,0316	1,0195	0,9704	0,8879
ZEZDEX	1,0018	1,0209	0,6666	0,7362	0,6667	0,6835
ARUXOA	1,5622	1,7923	1,2196	1,2603	0,7140	0,7953
OKUFOP	1,2932	1,6766	1,4641	1,4641	1,2354	1,5023
PIJGIY	1,9157	3,4097	1,1810	1,3286	0,9646	1,2257
WAGHAN	1,6094	0,9557	1,1609	0,9744	1,0670	0,9964
XEGTAF	1,2718	1,4273	1,3416	1,4063	1,7303	1,0858
Média	1,3466	1,4860	1,0705	1,1156	0,9930	0,9679